

THÈSES

présentées à

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES



par M^{onsieur} MON Jean-Pierre

Sujet de la 1^{ère} Thèse : " Recherches expérimentales et théoriques sur la dynamique des
réseaux cristallins des oxydes alcalino-terreux."

Sujet de la 2^e Thèse (propositions données par la Faculté) _____

- N E A N T -

Soutenues le 10 Juillet 1969 devant la Commission

composée de Président : MATHIEU

Examineurs : HERPIN

POULET

Invité :



UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du Globe
WYART	T Minéralogie & cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique & relativité		
MONNIER	T Physiologie générale		
PIVETEAU	T Paléontologie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
ROCARD	T Physique E.N.S.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
LAFFITTE	T Chimie générale		
N L....	T Géométrie supérieure	TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique
COULOMB	T Physique du globe	WLEMAN	T Chimie organique & structurale
		VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E.N.S.		
EPHRUSSI	T Génétique	J.P. MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	Recherches physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
THOMAS A.	T. Biologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine
MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	PORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
DRACH	T Biologie maritime	EHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure

EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée	YVON	T Théories physiques
DUGUE	T Statistique mathématique	COTTE	T Physique électricité
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	LANOTTE	T Zoologie E.N.S.
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLMER	T Energétique générale
CHADEFAUD	T Botanique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BARCHEWITZ	T Chimie physique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BROSSEL	T Physique atomique
DEVILLERS	T Anatomie comparée	BUSER	T Physiologie comparée
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CAMUS	T Physiologie végétale
FRANÇON	T Physique SPCN	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	POSSOMPES	T Zoologie
GODEMENT	T Mathématiques MGP	PULLMANN	T Chimie quantique
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	TEILLAC	T Physique nucléaire & radioactivité
ROCH	T Géologie	VILLE	T Econométrie
SCHATZMANN	T Astrophysique	FREYMAN	T Recherches physiques
TERMIER	T Géologie générale	ROLLET	T Chimie minérale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
LENNUIER	T Physique M.G.P.	CHEVALLEY	T Géométrie algébriques & théorie des groupes
ROUTHIER	T Géologie appliquée	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides
Mme TONNELAT	T Physique théorique	LUCAS G.	T Géologie
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	ALLARD	T Chimie physique
SOUCHAY	T Chimie générale	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
ATGRAIN	T Electrotechnique	BRICARD	T Météorologie
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
Mme CHAIX	T Chimie biologique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	MONOD	T Chimie du métabolisme
PANNETIER	T Chimie générale I		

BRUN	T Mécanique des fluides I	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mme DUBREUIL	T Mathématiques (Agrégation)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	CHATELET	T Chimie CPEM
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	MATTLER	T Physique SPCN
BOUSSIÈRES	T Radiochimie	AUBOUIN	T Géologie
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radioactivité
FRANC	BIOLOGIE animale CPEM	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/mer
SCHNELL	T Botanique tropicale		
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN
ACHER	T Chimie biologique	COLLONGUES	T Chimie appliquée
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	DUBERT	Biochimie
BEAUMONT	Biologie animale SPCN	NOZIERES	T Physique fondamentale
BLAMONT	Géophysique ionosphère	CADIOT	Chimie organique
BOUREAU	T Botanique	IVANOFF	T Océanographie physique
CURIE D.	Physique MGP	FRANÇOIS	ZOOLOGIE
DURAND DELGA	T Géologie	TALBOT	Génie chimique
HELLER	T Physiologie végétale	Mme NOUGAREDE	Botanique
TORTRAT	T Calcul des probabilités	BRUHAT	T Mathématiques MPC
CAILLEUX	T Géologie SPCN	FOURNET	Electricité générale
MAGNAN	T Physique électricité	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeuti- que
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FURON	T Géologie SPCN
Mme CHOQUET	T Mécanique analytique & mé- canique céleste	Mme GANS	T Génétique
		GENEVES	Biologie végétale CPEM
		HUPE	T Pétrographie
Mlle VEIL	T Physiologie générale	HOLLANDE	T Biologie générale
LWOFF	T Microbiologie	LIONS	T Analyse numérique
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & expérimentale	MAITTE	T Chimie organique
CABANNES	T Mécanique théorique	NICOLAS	Géologie appliquée
CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique	PANIGEL	Biologie générale
		RAVIER	T Pétrographie
COMOLET	T Mécanique des fluides	MOREL F	T Physiologie comparée
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
HOUILLON	T Biologie animale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
OLIVIER	T Anthropologie	SILBER	T Chimie CPEM
SAMUEL	T Mathématiques { ENS Jeunes filles }	UEBERSFELD	T Electronique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551521_0005

THIRM	T Mécanique céleste	HERVE	T Mathématiques
ABELES	T Physique SPCN	Mme PECKER-TIMEL	T Astrophysique
ANAT	T Thermodynamique		
BALKANSKI	Physique M.P.C.	TAVERNIER	Physique PC
LE CORRE	T Electricité	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité	PASCAUD	Physiologie
ECHALIER	Biologie animale CPEM	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
BARRAUD	T Physique CPEM	CAGNAC	Electricité
DARS	Géologie structurale & appliquée	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
CAMEFORT	Botanique (agrégation)	KRASNER	T Mathématiques
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	BENZECRI	T Statistiques
SIGWALT	Chimie SPCN	VINH MAU	Physique M.G.P.
BLAQUIERE	Automatique	DUQUESNES	Physique CPEM
BARUCH	Physique propédeutique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
ARNOUS	T Physique théorique	TREMILLON	Chimie MPC
SLONINSKI	Génétique	FAYARD	Chimie MPC
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique	BUVET	Chimie CPEM
GAUDEMAR	Chimie propédeutique	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
BROUSSE	T Mécanique théorique	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROSCH	T Astronomie	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
GUY	T Physique expérimentale	BERGER	T Géométrie supérieure
LAZARD	T Mathématiques MPC	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
MOREL P.	Physique MPC	DEBONDER	T Biologie cellulaire
ARSAC	Programmation	DUFOUR	T Electronique I.U.T.
LEFEBVRE	T Chimie MPC	SCHAAL	Chimie CPEM
BOK	Physique fondamentale	BAUCHOT	Anatomie comparée
CHAPEVILLE	Biochimie	LANCE	BV CPEM
BENOIT	Physique CPEM	GIRAUD	Botanique E.N.S.
RIO	Chimie CPEM	HULIN	Physique P C
JAUZEIN	Géologie ENS	VIGIER	Génétique
PREVOST G.	Biologie cellulaire	GUERN	Biologie végétale
FAVARD P.	Biologie animale CPEM	SIODZIAN	Physique CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés	LACOMBE	Logique mathématique
Mlle FICINI	Chimie CPEM	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
LEQUEUX	Astronomie	ARVIEU	Physique CPEM
COHEN TANNOUDJI	Physique atomique	TAXI	B.A. CPEM
		COLLENOT	B.A. CPEM
		BASSELIER	Chimie propédeutique
		BADOUAL	Electronique I.U.T.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POUILLAIN

Introduction

Parmi les méthodes d'étude des spectres de vibration des cristaux, la diffusion inélastique des neutrons est celle qui donne le plus d'informations, puisqu'elle fournit directement les courbes de dispersion de phonons. C'est cependant une technique difficile à mettre en oeuvre qui demande des échantillons de grandes dimensions. L'étude de certaines branches du spectre de fréquences élevées exige des neutrons de grande énergie, difficiles à obtenir à l'aide de piles courantes. D'une manière générale, la méthode devient difficilement applicable lorsque l'énergie des phonons dépasse 500 cm^{-1} . De plus l'interprétation des résultats obtenus exige la connaissance de courbes de dispersion calculées à partir de modèles de champ de forces. Lorsqu'on dispose de telles courbes, on peut arriver facilement à déterminer les courbes de dispersion de phonons en interprétant convenablement les spectres fournis par des phénomènes tels que la fluorescence, la diffusion Raman et l'absorption infrarouge.

Les spectres vibroniques et la diffusion Raman du second ordre font intervenir des phonons qui peuvent appartenir à des points quelconques de la zone de Brillouin et par conséquent toute structure apparaissant dans ces spectres est l'image des singularités du spectre de phonons du cristal.

Nous avons étudié le spectre de vibration des oxydes alcalins-terreux en utilisant la méthode connue sous le nom d'analyse des points critiques. Cette méthode sera exposée plus loin.

Les propriétés physiques des oxydes alcalins-terreux ont fait l'objet de nombreux travaux, justifiés par l'importance technique de ces composés. Ce sont en effet des matériaux réfractaires et des émetteurs d'électrons par effet thermoionique.

Parmi eux, l'oxyde de beryllium est très utilisé comme ralentisseur de neutrons. De plus, ils constituent d'importants réseaux hôtes pour les éléments du groupe de transition qui se substituent facilement aux cations.

Ces éléments substitués émettant des raies très fines, les cristaux dopés peuvent convenir à la réalisation de lasers. L'étude des propriétés vibratoires des réseaux hôtes est donc intéressante.

Enfin, leur structure cristalline simple (O_h ou C_{6v}) permet une extension des travaux théoriques effectués sur les halogénures alcalins.

Après avoir rappelé succinctement dans le premier chapitre les principales propriétés des structures cristallines, nous passerons dans le deuxième chapitre à l'étude

sommaire de la dynamique des réseaux. Le chapitre III sera consacré aux modèles de champs de forces couramment utilisés et tout particulièrement au modèle en coquille. Le chapitre IV constituera un rappel des théories de l'absorption infra rouge et de la diffusion Raman du premier et du second ordre.

Le chapitre V qui terminera la première partie de ce travail sera consacré aux méthodes d'analyse des spectres de vibration. La deuxième partie de ce mémoire commencera par une brève description des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés (chapitre VI).

Le chapitre VII sera consacré à l'étude du spectre Raman de l'oxyde de béryllium et aux modifications que subit ce spectre lorsqu'on abaisse la température. Nous examinerons au chapitre VIII la validité du modèle en coquille, en comparant les courbes de densité d'états à un et à deux phonons au spectre vibronique et au spectre Raman du second ordre.

Le modèle en coquille se révélant satisfaisant, nous calculerons au chapitre IX les courbes de dispersion des oxydes de calcium et de strontium ainsi que les courbes de densité d'états à un et deux phonons.

I.- Les structures périodiques

L'étude des propriétés physiques des cristaux est simplifiée par l'existence à l'échelle atomique d'une structure triplement périodique.

1 - Le réseau direct

Un cristal parfait est constitué par la répétition indéfinie dans l'espace d'un même groupement d'atomes formant ce que l'on appelle une base de réseau.

On définit généralement un réseau à trois dimensions dans un repère d'axes obliques. La maille élémentaire est alors un parallélépipède construit sur trois vecteurs de base $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ non coplanaires. Il est souvent pratique de prendre un atome du cristal pour origine de ces vecteurs. Le choix des vecteurs de base et par conséquent celui de la maille élémentaire est arbitraire. On peut par exemple définir un nouvel ensemble de vecteurs de base $\vec{a}'_j$ par des relations linéaires $\vec{a}'_j = \sum_i a_{ij} \vec{a}_i$, les a_{ij} étant des nombres entiers positifs ou négatifs mais différents de zéro. Il faut cependant noter que les $\vec{a}'_j$ ne constitueront une base du réseau que si le déterminant des coefficients a_{ij} de la transformation est égal à ± 1 .

Les points de l'espace définis par les rayons vecteurs

$$\vec{r}(1) = l^1 \vec{a}_1 + l^2 \vec{a}_2 + l^3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

occupent les noeuds du réseau. l^1, l^2, l^3 désignent des entiers, appelés indices de la maille.

A l'intérieur de la maille, on trouve un certain nombre d'atomes, n que l'on distingue par un indice $K = 1, 2 \dots n$. On les repère par rapport à l'origine de la maille par un vecteur:

$$\vec{r}(K) = \xi^1 \vec{a}_1 + \xi^2 \vec{a}_2 + \xi^3 \vec{a}_3 \quad (2)$$

où $|\xi^i| < 1$.

Les vecteurs définissant les positions moyennes des atomes du cristal sont alors donnés par

$$\vec{r} \begin{pmatrix} 1 \\ K \end{pmatrix} = \vec{r}(1) + \vec{r}(K) \quad (3)$$

(voir figure 1)

Si $n = 1$, nous avons affaire à un réseau monoatomique contenant un atome par maille, appelé réseau de Bravais.

En général les cristaux réels ont une structure composée de plusieurs réseaux de Bravais identiques (c'est-à-dire construits sur des vecteurs de base égaux) s'interpénétrant, dont les sommets sont occupés par des atomes de même nature chimique (cas du diamant, du silicium, ...) ou par des atomes de natures différentes (chlorure de sodium, magnésie ...) et formant une base du réseau composé. Le réseau cristallin du chlorure de sodium est représenté sur la figure 2.

2 - le réseau réciproque

Au réseau triplement périodique du cristal, de périodes $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, on associe un réseau réciproque $[1], [2]$ défini par les vecteurs $\vec{b}^1, \vec{b}^2, \vec{b}^3$ tels que

$$\vec{a}_i \vec{b}^j = \delta_{ij} \quad (4) \quad \left(\delta_{ij} \text{ étant le symbole de Kronecker} \right)$$

L'intérêt de cette transformation est de faire apparaître un espace qui est l'espace des vecteurs d'ondes $\vec{q} = \frac{1}{\lambda}$ et des quantités de mouvement $\vec{mv} = \frac{\vec{h}}{\lambda}$, c'est donc l'espace dans lequel on peut décrire vectoriellement les bilans d'échanges de quantité de mouvement entre particules et ondes quantifiées.

On déduit des relations (4), les valeurs des vecteurs de base $\vec{b}^j$ du réseau réciproque, en fonction des vecteurs de base du réseau direct.

$$\left. \begin{aligned} \vec{b}^1 &= \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{v_d} \\ \vec{b}^2 &= \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{v_d} \\ \vec{b}^3 &= \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{v_d} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

où $v_d = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)$ est le volume de la maille unité du réseau direct. Il est évident que les mailles unités des

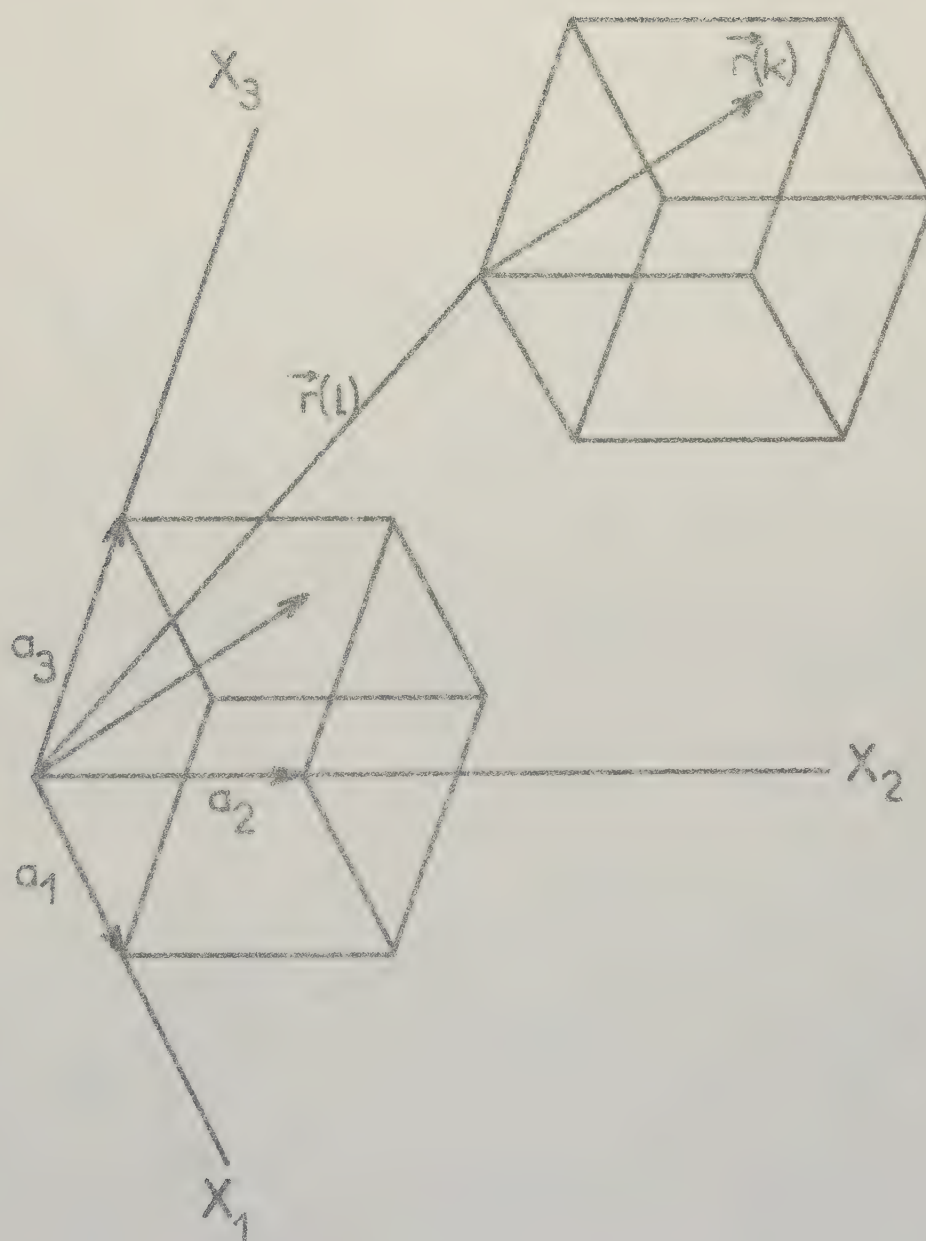


Figure 1 - Position moyenne de l'atome k
de la maille 1 .

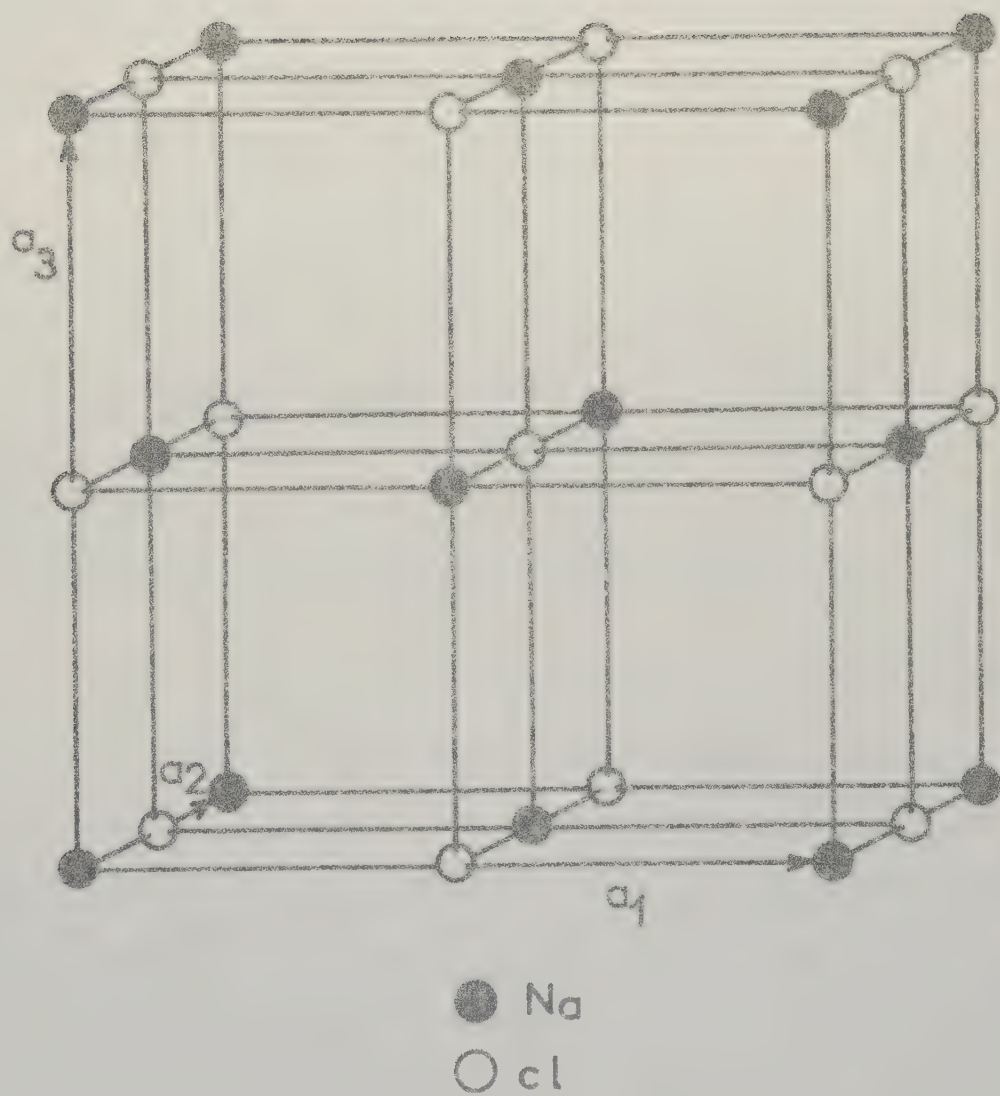


Figure 2 - Le réseau cristallin du chlorure de sodium .

réseau direct et réciproque ont des volumes V_d et V_r tels que

$$V_d \cdot V_r = 1. \quad (6)$$

Un vecteur du réseau réciproque est donc défini par

$$\vec{\tau}(h) = h_1 \vec{b}^1 + h_2 \vec{b}^2 + h_3 \vec{b}^3 \quad (7)$$

où h_1, h_2, h_3 désignent des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Le produit scalaire d'un vecteur du réseau direct et d'un vecteur du réseau réciproque est un nombre entier

$$\vec{r}(l) \cdot \vec{\tau}(h) = l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_3 h_3 \quad (8)$$

La périodicité du réseau implique que les déplacements atomiques correspondant à une onde $\vec{q}$ se retrouvent identiquement si l'on considère une onde définie par un vecteur d'onde $\vec{q}'$ tel que

$$\vec{q}' = \vec{q} + \lambda_1 \vec{b}^1 + \lambda_2 \vec{b}^2 + \lambda_3 \vec{b}^3 \quad (9)$$

les λ étant des entiers quelconques.

On voit donc que l'on peut décrire tous les mouvements des atomes d'un cristal en ne considérant que des vecteurs d'onde q situés à l'intérieur d'un certain volume fini de l'espace réciproque. On détermine ce volume en construisant un polyèdre centré sur un noeud du réseau réciproque et

limité par les plans médiateurs de segments qui joignent ce noeud à ses plus proches voisins. Le polyèdre ainsi obtenu s'appelle la première zone de Brillouin (3).

On démontre que le réseau réciproque d'un cristal cubique centré est un réseau cubique à faces centrées et réciproquement.

3 - Points, axes et plans de symétrie des zones de Brillouin

Ils jouent un rôle important dans l'étude des propriétés dynamiques des réseaux cristallins. Ils déterminent notamment les maximum des courbes de densité d'états à un ou plusieurs phonons. Dans le cas où le réseau direct est cubique et à faces centrées les éléments intéressants sont (4) :

Le centre $\Gamma (0, 0, 0)$, les axes binaire, ternaire et quaternaire Σ , Λ et Δ , les plans de symétrie $\Delta \Sigma$, $\Sigma \Lambda$, $\Lambda \Delta$ et les points $L \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$, $X \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$, $W \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right)$ et $K \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right)$.

La figure 3 représente la première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées et les points, axes et plans de symétrie dont nous aurons besoin par la suite.

Les points importants de la structure Wurtzite sont les points $\Gamma (0, 0, 0)$, $A \frac{\pi}{c} (0, 0, 1)$, $M \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} (1, 0, 0)$ et $K \frac{4\pi}{3a} (0, 1, 0)$.

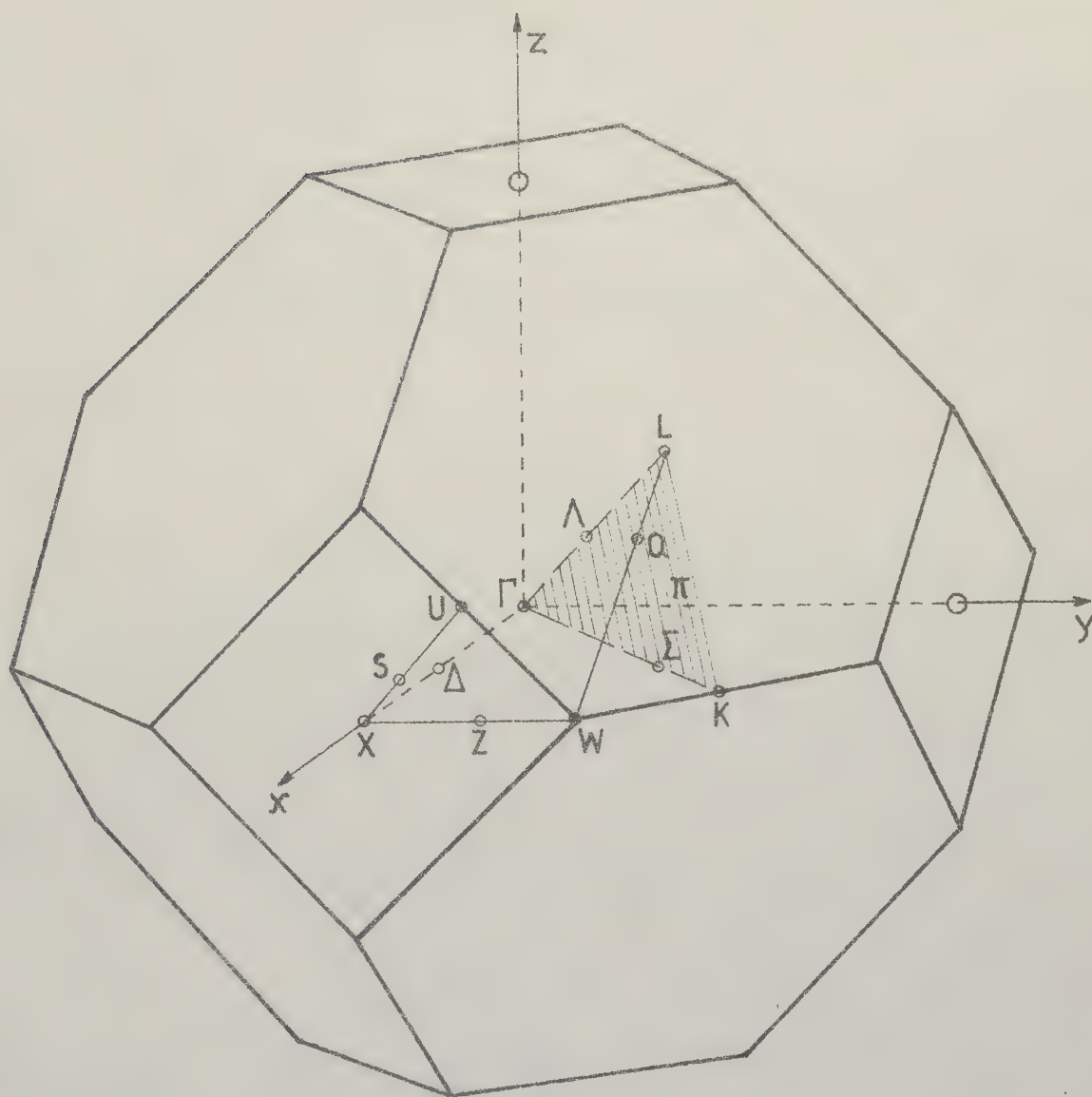
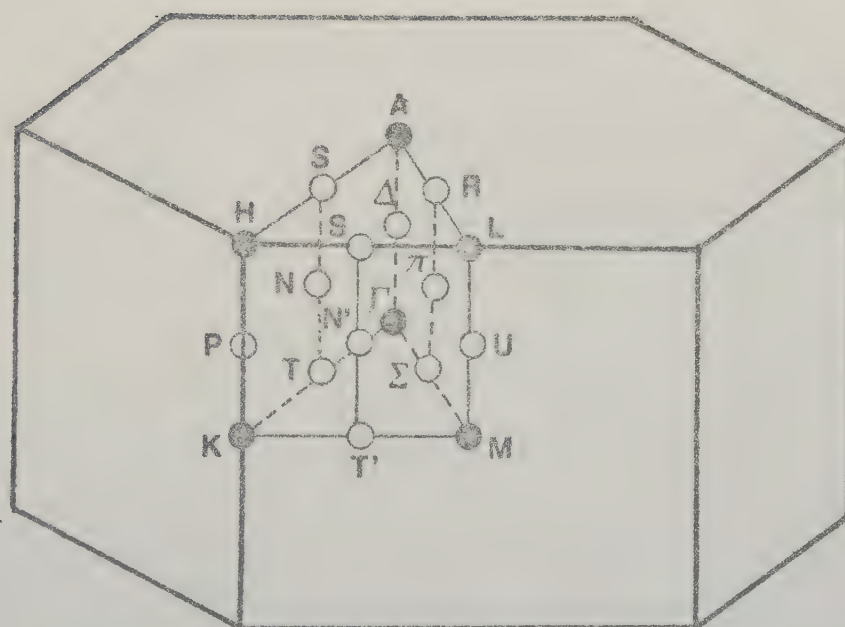


FIG. 3 - Première zone de Brillouin du réseau réciproque de la maille cubique à faces centrées.

Figure 4

Première zone de Brillouin de la Wurtzite



Ils sont représentés sur la figure 4, ainsi que les vecteurs élémentaires $\vec{b}^1$, $\vec{b}^2$, $\vec{b}^3$ du réseau réciproque.

II.- La dynamique des réseaux cristallins

A toute température, et même au zéro absolu, les atomes d'un cristal sont en état de choc perpétuel; un atome déplacé de sa position d'équilibre y est ramené par des forces de rappel dûes à son entourage. Il effectue donc de petites oscillations de part et d'autre de sa position d'équilibre. Ces oscillations, en se communiquant aux atomes voisins, créent l'apparition d'ondes élastiques qui se propagent dans le cristal.

Nous allons rappeler brièvement comment on peut calculer le spectre de fréquence de ces vibrations.

1 - Les approximations adiabatique et harmonique

Lors des vibrations du réseau cristallin, les électrons des couches internes se déplacent en bloc avec les noyaux atomiques, mais les fonctions d'onde des électrons des couches externes subissent des modifications.

Si l'on considère le système formé par le coeur de l'ion et les électrons de valence, on peut écrire son Hamiltonien H sous la forme

$$H = T_e + T_i + \varphi_{ie}(x, X) + \varphi_{ii}(X) + \varphi_{ee}(x) \quad (1)$$

où les fonctions T et φ représentent respectivement les énergies cinétiques et potentielles des électrons (repérés

par l'indice e) et des ions (repérés par l'indice i). Les quantités X et x désignent respectivement les coordonnées des ions et des électrons.

L'approximation adiabatique (5) consiste à séparer les mouvements des ions et ceux des électrons. On calcule alors l'énergie des électrons $E_e(X)$ pour une configuration fixe des noyaux. On obtient alors

$$E_e(X) = H_e = T_e + \varphi_{ie}(x, X) + \varphi_{ee}(x) \quad (2)$$

On déduit de (1) et (2) l'hamiltonien relatif aux déplacements ioniques

$$H_i = T_i + \varphi_{ii}(X) + E_e(X) \quad (3)$$

On peut dans ces conditions considérer que les électrons suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux. Dans un tel mouvement un électron ne peut pas effectuer de transition d'un niveau à un autre. Cette approximation permet de supposer que dans un cristal les forces n'affectent que les noyaux. On peut donc développer l'énergie potentielle du cristal en série de Taylor des déplacements atomiques (5).

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \dots \\ &= \phi_0 + \sum_{1,k,\alpha} \phi_{\alpha} \binom{1}{k} u_{\alpha} \binom{1}{k} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{1,k,\alpha \\ 1',k',\beta}} \phi_{\alpha\beta} \binom{11'}{kk'} u_{\alpha} \binom{1}{k} u_{\beta} \binom{1'}{k'} \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{\substack{1,k,\alpha \\ 1',k',\beta \\ 1'',k'',\gamma}} \phi_{\alpha\beta\gamma} \binom{11'1''}{kk'k''} u_{\alpha} \binom{1}{k} u_{\beta} \binom{1'}{k'} u_{\gamma} \binom{1''}{k''} \end{aligned} \quad (4)$$

où ϕ_0 désigne l'énergie potentielle statique, $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ la composante dans la direction $\alpha = x, y, z$ du déplacement de l'atome K de la maille l, et où suivant les notations habituelles (5)

$$\begin{aligned} \phi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) &= \frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)} \Big|_0 \\ \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) \cdot \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} 1' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} \Big|_0 \\ \phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1' & 1'' \\ k & k' & k'' \end{smallmatrix} \right) &= \frac{\partial^3 \phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) \cdot \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} 1' \\ k' \end{smallmatrix} \right) \cdot \partial u_\gamma \left(\begin{smallmatrix} 1'' \\ k'' \end{smallmatrix} \right)} \Big|_0 \end{aligned} \quad (5)$$

L'indice 0 indique que les dérivées sont calculées dans la configuration d'équilibre.

- $\phi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ est la composante sur l'axe α de la force s'exerçant à l'équilibre sur l'atome $\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$

- $\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right)$ représente la composante sur l'axe α de la force s'exerçant sur l'atome $\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ lorsque l'atome $\left(\begin{smallmatrix} 1' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ se déplace d'une longueur unité dans la direction β .

Les coefficients ϕ jouissent d'un certain nombre de propriétés (5), (6) : En particulier, l'invariance du réseau lors d'une translation suivant l'un quelconque de ses vecteurs de base exige que $\phi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ soit indépendant de l, et que $\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right)$ ne dépende que de la différence $\left(\begin{smallmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right)$ et non de l et l' séparément.

Les noyaux étant en équilibre dans le réseau statique, le terme ϕ_1 du développement (4) est nul.

- L'approximation harmonique consiste à limiter le développement de l'énergie potentielle au terme en ϕ_2 . Elle est satisfaisante pour l'étude des propriétés thermodynamiques des cristaux, de la diffusion des rayons X, des neutrons lents, de l'effet Raman du premier ordre, etc

2 - Les équations du mouvement

m_k désignant la masse de l'atome K de la maille l, l'énergie cinétique totale du réseau s'écrit

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} m_k \dot{u}_\alpha^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \quad (6)$$

L'hamiltonien du système s'écrit

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l' \\ k,k' \\ \alpha,\beta}} \left[m_k \dot{u}_\alpha^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) + \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right) \cdot u_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \cdot u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) \right] \quad (7)$$

et les équations du mouvement sont

$$m_k \frac{\partial^2 u_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)}{\partial t^2} = - \sum_{l',k',\beta} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right) u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) \quad (8)$$

On a donc un système d'équations différentielles linéaires en nombre infini.

La périodicité du réseau permet de chercher des solutions de la forme

$$u_{\alpha} \left(\frac{1}{k} \right) = \frac{u_{\alpha}(\vec{q})}{\sqrt{m_k}} e^{i[\vec{q} \cdot \vec{r} \left(\frac{1}{k} \right) - \omega(\vec{q}) \cdot t]} \quad (9)$$

Ce sont des ondes planes dont l'amplitude $u_{\alpha} \left(\frac{1}{k} \right)$ est indépendante de l .

$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{a}$ désigne le vecteur d'onde, $\vec{a}$ représentant un vecteur unité dans la direction de propagation de l'onde.

En substituant les valeurs (9) dans les équations (8) on trouve

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot u_{\alpha} \left(\frac{1}{k} \right) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{kk'} \right) u_{\beta} \left(\frac{1}{k'} \right) \quad (10)$$

où

$$D_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{kk'} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k \cdot m_{k'}}} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta} \left(\frac{1l'}{kk'} \right) e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r} \left(\frac{1'}{k'} \right) - \vec{r} \left(\frac{1}{k} \right)]} \quad (11)$$

Cette expression ne dépendant que de la différence $\vec{r}(l') - \vec{r}(l)$ et non de $\vec{r}(l')$ et de $\vec{r}(l)$ pris séparément; on peut poser $\vec{r}(l) = 0$.

Le nombre d'équations différentielles qui était infini est ainsi ramené à $3n$, s'il y a n particules par maille.

Les amplitudes $u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \end{smallmatrix} \right)$ ne sont déterminées qu'à un facteur constant près. On peut donc les remplacer par des quantités $e_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \end{smallmatrix} \right)$ que l'on choisit de manière à satisfaire aux relations d'orthogonalité et de fermeture (5).

En notation matricielle, l'équation (10) s'écrit

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot E(\vec{q}) = D(\vec{q}) \cdot E(\vec{q}) \quad (12)$$

où $E(\vec{q})$ représente la matrice colonne

$$E(\vec{q}) = \begin{vmatrix} e_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 1 \end{smallmatrix} \right) \\ e_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 1 \end{smallmatrix} \right) \\ e_{\gamma} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ 1 \end{smallmatrix} \right) \\ \vdots \\ e_{\gamma} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ n \end{smallmatrix} \right) \end{vmatrix} \quad (13)$$

et $D(\vec{q})$ la matrice carrée d'ordre $3n$ dont les éléments sont $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$.

La matrice D est appelée matrice dynamique

Les équations (10) admettent des solutions en u différentes de zéro si le déterminant des coefficients s'annule

$$\left| D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \int_{\alpha\beta} \int_{k k'} \right| = 0 \quad (14)$$

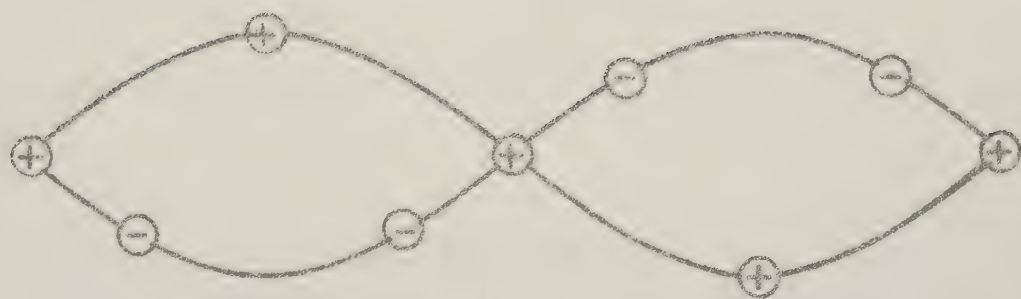
On distingue les $3n$ pulsations qui satisfont à cette équation à l'aide d'un indice j . Les valeurs de $e_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \ j \end{smallmatrix} \right)$ qui leur correspondent déterminent les $3n$ vecteurs de polarisation du mouvement des atomes.

On montre (6) que les $\omega^2 \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ sont les carrés des pulsations des modes normaux de vibration du cristal.

Les $\omega^2 \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ et les $e_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \ j \end{smallmatrix} \right)$ sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice dynamique D . Leurs propriétés ont été étudiées en détail notamment par Maradudin, Montroll et Weiss (6)

Parmi les $3n$ solutions $\omega_j(\vec{q})$, trois tendent vers zéro lorsque $\vec{q}$ tend vers zéro et constituent les branches acoustiques. Dans ces mouvements, les n particules contenues dans la maille unité se déplacent en phase avec la même amplitude. Les $3n - 3$ solutions restantes constituent les branches optiques.

La figure 5 représente ces deux types de mouvement. La relation $\omega = \omega \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, où $j = 1, 2, \dots, 3n$, constitue la relation de dispersion des ondes élastiques de la branche j .



(a)

$\rightarrow \vec{q}$



(b)

Figure 5 - Déplacement des particules :

(a) dans un mode optique ,

(b) dans un mode acoustique .

III. - Modèles de champ de forces

Nous avons vu au chapitre précédent que le calcul du spectre de vibration d'un cristal se ramène au calcul des valeurs propres de la matrice dynamique. Pour obtenir les éléments de cette matrice, il faut choisir un modèle de champ de forces. D'une manière générale, les différents modèles utilisés sont une extension de la théorie de Born - Van Karman (7), (8).

Les premiers calculs précis de spectre de vibration ont été faits en 1940 par Kellermann (9) sur le chlorure de sodium. Ils permettent de rendre compte de façon satisfaisante des valeurs observées des constantes élastiques et de la fréquence d'absorption infrarouge, mais ils ne permettent pas d'expliquer les propriétés diélectriques des cristaux.

Ce modèle a cependant été largement utilisé (10), (11) (12) pour le calcul des spectres de vibration des halogénures alcalins.

Pour décrire correctement les propriétés diélectriques de ces cristaux il faut faire intervenir la polarisation des ions (1), (13). En 1958, Dick et Overhauser (14) ont imaginé un modèle qui explique ce phénomène de polarisation : ils décomposent les ions du cristal en un " coeur " formé du noyau et des électrons des couches internes et une " coquille " sphérique comprenant les électrons externes. Lorsque l'ion est placé dans un champ électrique la coquille se déplace en bloc

par rapport au coeur.

La polarisabilité de l'ion reste finie, à condition d'introduire une force de rappel harmonique de constante G s'exerçant entre le coeur et la coquille (voir figure 6). Si Y_e représente la charge de la coquille, la polarisabilité de l'ion libre est donnée par $(Y_e)^2/G$.

Cochran (15) a perfectionné ce modèle pour l'appliquer à l'étude des vibrations du réseau (16), (17). Une justification théorique du modèle a été donnée indépendamment par Mashkevich et Tolpygo (18), puis par Cowley (19).

En partant de considérations différentes, une généralisation du modèle de Kellermann (9) a été faite par Hardy (20), (21) ; la propagation d'une onde plane dans un réseau cristallin détruit la symétrie de la distribution électrique existant dans le réseau statique et fait apparaître une nouvelle distribution de charges qui met en jeu des interactions multipôlaires. A la polarisation due au champ électrostatique effectif, s'ajoute l'effet des moments dipôlaires dus à la redistribution des charges.

Dans les divers modèles considérés, les équations du mouvement sont pratiquement les mêmes (17). Elles ne diffèrent en fait que par la présence ou l'absence de termes représentant des approximations.

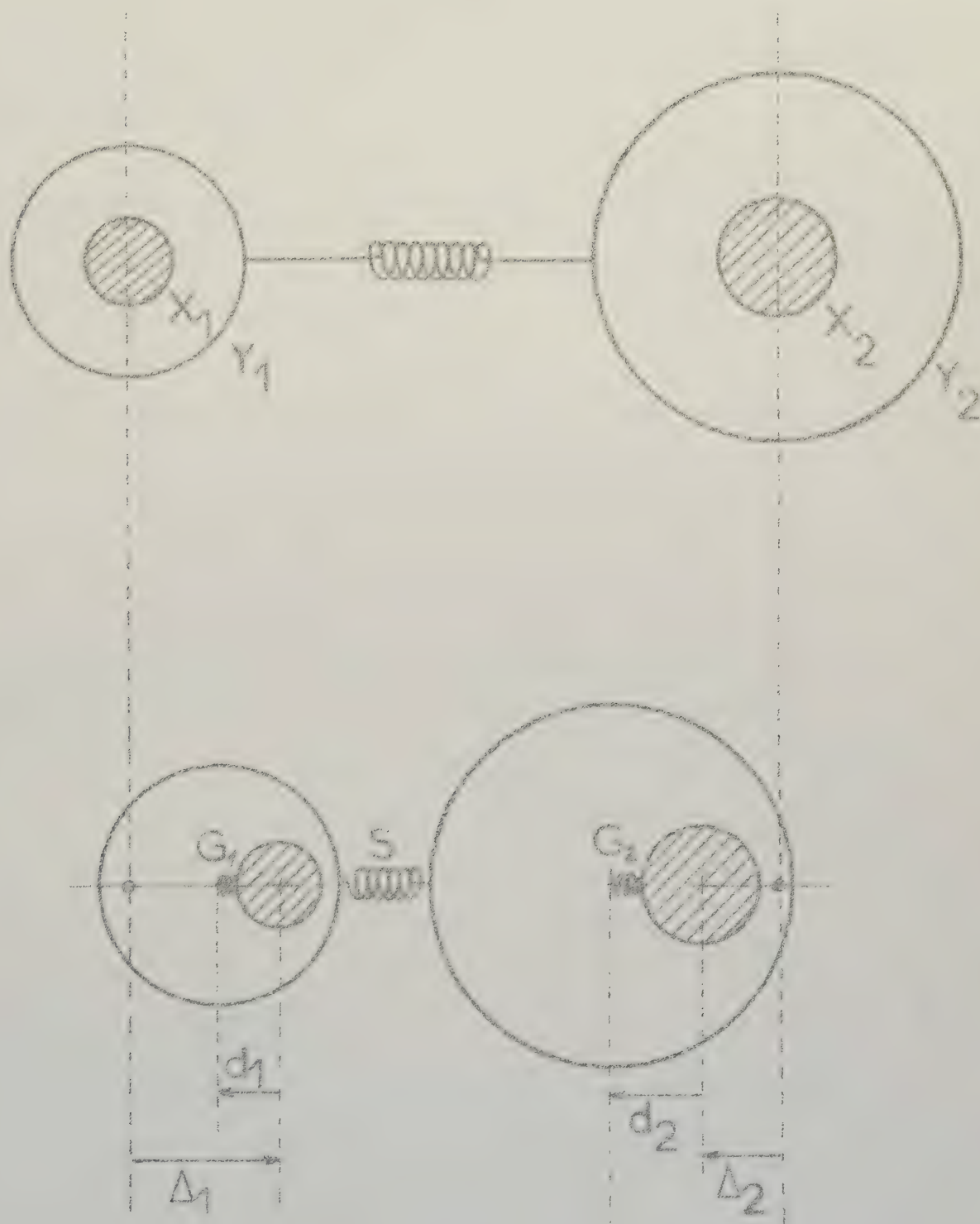


Figure 1 - Mécanisme de la polarisation ion.

Cependant, lorsqu'on veut calculer le spectre de vibration de cristaux ayant une structure plus compliquée que les structures cubiques, le nombre de paramètres à déterminer devient très grand et leur calcul exige en général plus de données expérimentales que l'on en possède.

Par exemple, dans le cas de ^{la}wurtzite, le calcul des modes de vibration au centre de la zone de Brillouin exige la détermination de 50 paramètres (22),(23).

Pour revenir à un nombre de paramètres plus raisonnable, Nusimovici et Birman (24) ont développé un modèle de forces de valence, basé sur des travaux de Born (25).

Quel que soit le modèle utilisé (modèle à ions rigides de Kellermann, modèle en coquille ou modèle de forces de valence), on subdivise les forces interatomiques en forces coulombiennes agissant à grande distance et assurant la cohésion du cristal et en forces répulsives s'exerçant entre proches voisins. Dans tout ce qui suit, ces deux types de forces sont respectivement repérés par les indices (C) et (R).

1 - Les forces coulombiennes

Les constantes des forces d'interactions coulombiennes entre des ions de charges Z_k et $Z_{k'}$ sont données par

$$\phi_{\alpha\beta}^{(c)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{pmatrix} = -Z_k Z_{k'} \left[\frac{\partial^2 |X|^{-1}}{\partial u_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ k \end{pmatrix} \partial u_{\beta} \begin{pmatrix} 1' \\ k' \end{pmatrix}} \right] \quad X = X \begin{pmatrix} 1' \\ k' \end{pmatrix} - X \begin{pmatrix} 1 \\ k \end{pmatrix} \quad (1)$$

X étant la distance entre deux atomes.

Aux constantes de forces (1) correspondent les coefficients

$$C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ k \ k' \end{array} \right) \text{ tels que}$$

$$\sum_k \sum_{k'} C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ k \ k' \end{array} \right) = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}^{(c)} \left(\begin{array}{c} ll' \\ k \ k' \end{array} \right) e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r} \left(\begin{array}{c} l' \\ k' \end{array} \right) - \vec{r} \left(\begin{array}{c} l \\ k \end{array} \right)]} \quad (2)$$

Une méthode imaginée par Ewald (26) permet de calculer ces sommes. Kellermann (9) en a donné des tables dans le cas des cristaux cubiques à faces centrées.

2 - Les forces répulsives

2 - 1 Le modèle des forces de valence

La contribution des forces à court rayon d'action à l'énergie potentielle du cristal est donnée par (24) :

$$\begin{aligned} V^{(R)} = & \frac{1}{2} \sum \lambda \left(\delta r_{ij} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum \mu \left(\delta r_{ji} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum \nu \left(\delta r_{ik} \right)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum \delta \left(\delta r_{il} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum K_{\theta} r_o^2 \left(\delta \theta_{ijk} \right)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum K_{\theta'} r_o^2 \left(\delta \theta_{jkl} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum K_{r\theta} r_o^2 \left(\delta \theta_{jkl} \right) \left(\delta r_{jk} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum K_{r\theta} r_o^2 \left(\delta \theta_{jkl} \right) \left(\delta r_{jk} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

où $\lambda, \mu, \nu, \delta$ sont les constantes des forces de tension s'exerçant entre deux atomes (premier, deuxième et troisième voisins) ; K_{θ} et $K_{\theta'}$ représentent les constantes des forces contrôlant les variations des angles des valences $K_{r\theta}$ et $K_{r\theta'}$ sont des constantes de forces associant les variations des angles d'une liaison et les déplacements

linéaires le long de l'un des côtés de cet angle.

Le calcul de ces constantes de force est décrit en détail en (27).

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce modèle que nous n'avons pas utilisé.

2 - 2 Le modèle en coquille

Chaque ion est décomposé en une " coquille " constituée par les électrons externes et en " coeur " formé par le noyau et les électrons des couches internes. Les coquilles et les coeurs sont traités comme des éléments distincts, exerçant des actions les uns sur les autres.

Dans l'approximation harmonique, le potentiel d'interaction du cristal est donné par

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell', \alpha \\ \ell', k', \beta}} \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \ell \ell' \\ K K' \end{smallmatrix} \right) \cdot u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \ell \\ K \end{smallmatrix} \right) \cdot u_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ K' \end{smallmatrix} \right) \quad (4)$$

où ℓ et ℓ' désignent les mailles considérées et où les indices K et K' repèrent les " éléments " de chaque maille avec les conventions suivantes :

$K, K' = 1, 2$ désignent respectivement les coeurs des atomes (+) et (-) tandis que $K, K' = 3, 4$ se rapportent aux coquilles des atomes (+) et (-).

Les constantes des forces couplant de manière isotopre la coquille et le coeur d'un même atome sont données par

$$\frac{\partial^2 V_{13}^1}{\partial r^2} = \frac{e^2}{V} G_1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 V_{24}^2}{\partial r^2} = \frac{e^2}{V} G_2 \quad (6)$$

Les forces s'exerçant entre les divers " éléments " sont caractérisées par les constantes

$$\phi_{\alpha\beta}^{(S)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad (\text{interaction coquille-coquille})$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{(D)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{interaction coeur-coeur})$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{(F)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \quad (\text{interaction coeur (+) - coquille (-)})$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{(F)} \begin{pmatrix} 1 & 1' \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{interaction coeur (-) - coquille (+)})$$

Woods et ses collaborateurs - (16)-supposent que les deux dernières constantes de forces sont égales, ce qui rend l'interaction entre les deux ions entièrement symétrique. Aux constantes de force précédentes correspondent des coefficients $S_{\alpha\beta}(\vec{q}_{kk'})$, $D_{\alpha\beta}(\vec{q}_{kk'})$, $F_{\alpha\beta}(\vec{q}_{kk'})$, donnés par des relations du type

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}_{kk'}) = - \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}^{(s)}(l'_{kk'}) e^{i\vec{q}[\vec{r}(l'_{k'}) - \vec{r}(l_k)]} \quad (7)$$

Les forces qui interviennent dans ce modèle sont schématisées par des ressorts sur la figure 7.

3 - Les équations du mouvement pour le modèle en coquille

Suivant la convention faite au paragraphe précédent la charge d'un élément particulier, coeur ou coquille, est prise égale à $X_1 e$, $X_2 e$, $Y_1 e$, $Y_2 e$ pour $K = 1, 2, 3, 4$.

La charge de l'ion positif vaut donc

$$Z_1 e = (X_1 + Y_1) e \quad (8)$$

et celle de l'ion négatif

$$Z_2 e = (X_2 + Y_2) e \quad (9)$$

L'équilibre électrique du cristal impose que

$$Z_1 + Z_2 = 0 \quad (10)$$

La polarisabilité électronique des ions est simulée par les ressorts qui couplent isotropiquement les coeurs aux coquilles. Si $\vec{W}_K^{(1)}$ représente le déplacement relatif du coeur et de la coquille d'un même atome, le moment dipolaire électrique $\vec{p}_K^{(1)}$ est donnée par

$$\vec{p}_K^{(1)} = Y_K \vec{W}_K^{(1)} \quad (11)$$

L'énergie potentielle du cristal s'écrit alors (28) :

$$\begin{aligned} \phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\ell k \alpha} \left\{ \sum_{\ell' k' \beta} \left[\phi_{\alpha\beta}^{(R)}(\ell\ell') u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') + Y_{k'}^{-1} \phi_{\alpha\beta}^{(T)}(\ell\ell') u_{\alpha}(\ell) p_{\beta}(\ell') \right. \right. \\ \left. \left. + Y_k^{-1} \phi_{\beta\alpha}^{(T)}(\ell\ell') p_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') + Y_k^{-1} Y_{k'}^{-1} \phi_{\alpha\beta}^{(S)}(\ell\ell') p_{\alpha}(\ell) p_{\beta}(\ell') \right] \right. \\ \left. + \alpha_k^{-1} p_{\alpha}^2(\ell) - [p_{\alpha}(\ell) + Z_k u_{\alpha}(\ell)] E_{\alpha}(\ell) \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

où α_K représente la polarisabilité électronique de l'ion K , $\vec{E}_K^{(1)}$ le champ électrique effectif,

$$\phi_{\alpha\beta}^{(R)}(\ell\ell') = \phi_{\alpha\beta}^{(D)}(\ell\ell') + \phi_{\alpha\beta}^{(S)}(\ell\ell') + 2 \phi_{\alpha\beta}^{(F)}(\ell\ell') \quad (13)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{(T)}(\ell\ell') = \phi_{\alpha\beta}^{(S)}(\ell\ell') + \phi_{\alpha\beta}^{(F)}(\ell\ell') \quad (14)$$

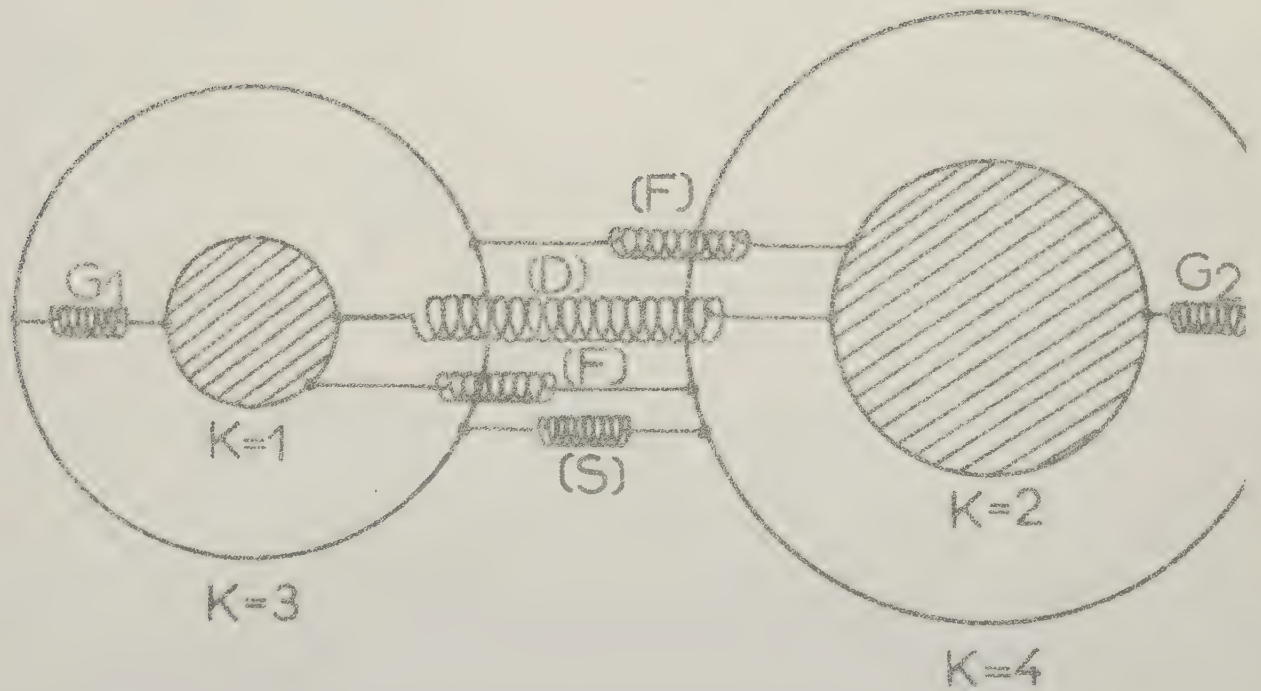


Figure 7 - Forces qui s'exercent entre les divers éléments du modèle en coquille .

Les équations du mouvement sont alors données (18) par

$$\text{et } m_k \frac{\partial^2 u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)}{\partial t^2} = - \frac{\partial \phi_2}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial P \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)} = 0. \quad (16)$$

Les équations (16) représentent l'approximation adiabatique

Sous forme matricielle, les équations (15) et (16) s'écrivent

$$\omega^2 m U = (R + Z C Z) U + (T + Z C Y) W \quad (17)$$

$$0 = (\tilde{T}^* + Y C Z) U + (\mathcal{L} + Y C Y) W \quad (18)$$

où m, Z, Y , sont des matrices diagonales représentant les masses, les charges ioniques et les charges des coquilles des divers atomes, U et W sont des matrices colonnes représentant respectivement les déplacements des coeurs et des coquilles, C est la matrice des coefficients (3) de l'interaction coulombienne, R et T sont les matrices des coefficients correspondants aux constantes de forces (13) et (14) et $\mathcal{L}$ la matrice dont les éléments sont

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \ k' \end{smallmatrix} \right) = S_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ k \ k' \end{smallmatrix} \right) + \int_{\alpha\beta} \int_{kk'} \alpha_k^{-1} Y_k^2 \quad (19)$$

$\tilde{T}^*$ désigne la matrice adjointe de T .

L'élimination de W entre les équations (17) et (18) donne l'équation matricielle

$$\omega^2 m U = \left[(R + Z C Z) - (T + Z C Y) \cdot (\mathcal{L} + Y C Y)^{-1} (\tilde{T}^* + Y C Z) \right] U \quad (20)$$

que l'on peut écrire sous forme condensée

$$\omega^2 m U = M U \quad (21)$$

Les $\omega_j^2(\vec{q})$ sont les valeurs propres de la matrice d'éléments $(m_k m_{k'})^{-\frac{1}{2}} M_{\alpha\beta}(\vec{q}_{k k'})$ qui n'est autre que la matrice dynamique du chapitre précédent.

4 - Le modèle en coquille pulsante

Le modèle en coquille ne permet pas de décrire correctement tous les types de mouvements. Par exemple, au point L de la zone de Brillouin d'un réseau cubique, dans un mode de vibration longitudinal optique, les anions fortement polarisables sont au repos, alors que les cations, qui sont en général pratiquement rigides, se déplacent de façon symétrique par rapport au plan des anions (fig.8). Le modèle en coquille classique n'autorisant que des déplacements relatifs du coeur et de la coquille avec conservation de la symétrie sphérique pour chacun des éléments, la fréquence de mode de vibration $LO(L)$ est la même que celle donnée par le modèle de Kellermann (9). Pour tenir compte de l'influence du moment dipolaire sur ce mode de vibration, Schröder (29) fait intervenir la compressibilité des ions, ce qui se

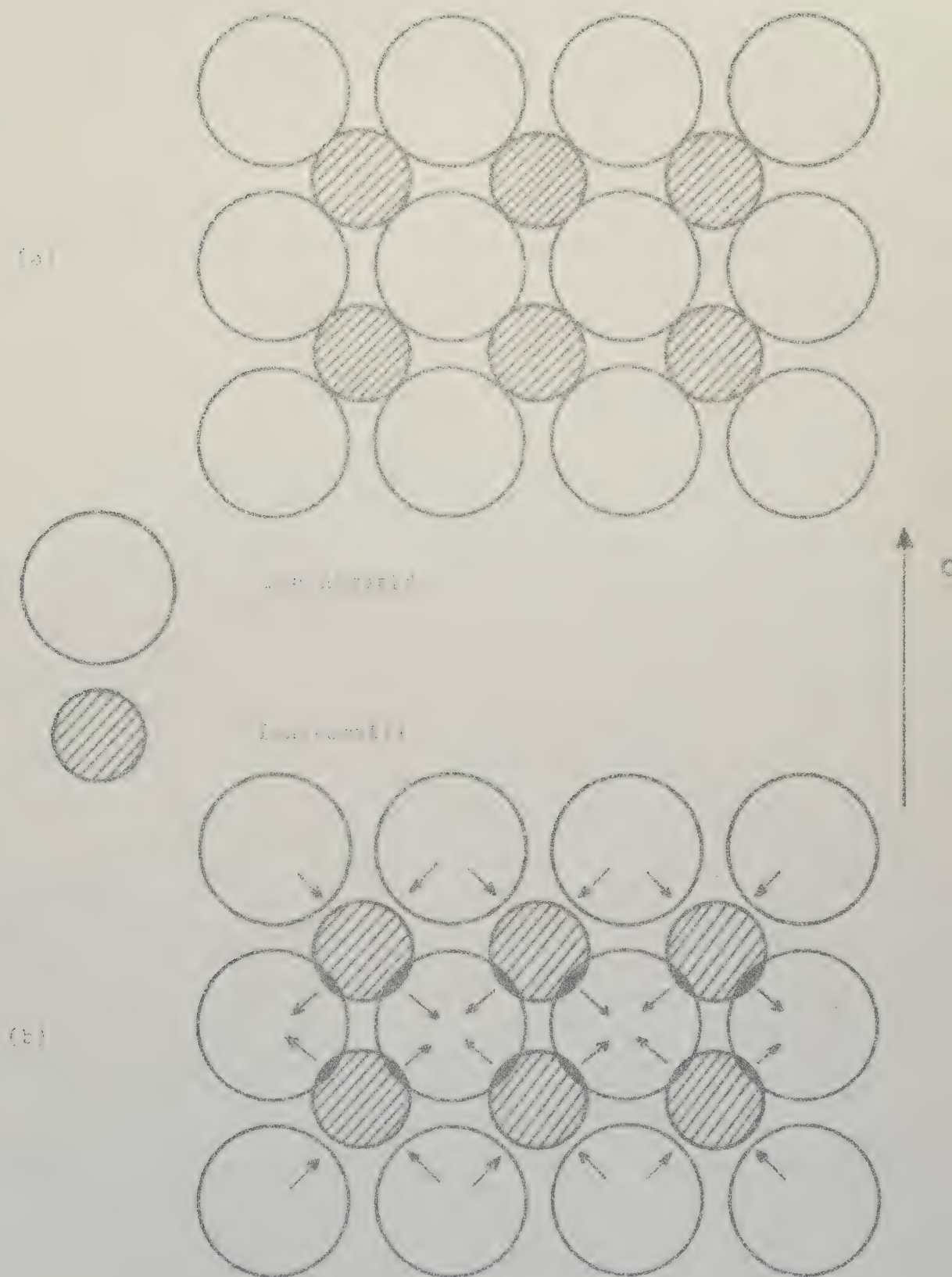


Figure 8 - (a) Configuration d'équilibre au point L .
 (b) Configuration perturbée dans le mode de vibration longitudinal optique au point L .

traduit pour chacun des ions par l'introduction d'un nouveau degré de liberté que l'on représente par un vecteur $\vec{V}$. Les forces s'exerçant entre les divers éléments sont schématisées sur la figure (9).

Les équations du mouvement du modèle en coquille classique (17), (18) doivent alors être complétées et s'écrivent (30):

$$\begin{aligned}\omega^2 m U &= (R + Z C U) + (T + Z C Y) W + Q V \\ 0 &= (\tilde{T}^* + Y C Y) U + (\mathcal{L} + Y C Y) W + Q V \\ 0 &= \tilde{Q} (U + W) + H V\end{aligned}\tag{22}$$

où les matrices Q et H décrivent le couplage entre la variation de volume des coquilles et le déplacement relatif des coeurs et des coquilles. Elles sont données par (30):

$$Q = iA \begin{vmatrix} 0 & \sin q_x r_0 \\ 0 & \sin q_y r_0 \\ 0 & \sin q_z r_0 \\ \sin q_x r_0 & 0 \\ \sin q_y r_0 & 0 \\ \sin q_z r_0 & 0 \end{vmatrix}\tag{23}$$

$$H = \begin{vmatrix} 3A + G_1 & A(\cos q_x r_0 + \cos q_y r_0 + \cos q_z r_0) \\ A(\cos q_x r_0 + \cos q_y r_0 + \cos q_z r_0) & 3A + G_2 \end{vmatrix}\tag{24}$$

A étant une constante de force caractérisant l'interaction entre plus proches voisins.

L'élimination de V et W entre les équations (22) conduit à l'équation matricielle

$$m \omega^2 U = \left[R + ZCZ - QH^{-1}Q^2 - (T + ZCY - QH^{-1}Q^2) \cdot (\mathcal{L} + YCY - QH^{-1}Q^2)^{-1} (\tilde{T}^* + YCY - QH^{-1}Q^2) \right] U \quad (25)$$

5 - Les paramètres du modèle en coquille

Dans les cristaux de structure cubique que nous étudierons par la suite, l'interaction entre seconds voisins (anions) est relativement faible, de sorte que l'on peut considérer comme une force centrale s'exerçant entre ions rigides, et l'énergie par mille peut s'écrire (16)

$$U_0 = -\alpha_M \frac{Z^2 e^2}{r_0} + 6 V_{12}(r_0) + 6 V_{22}(r_1) \quad (26)$$

où α_M désigne la constante de Madelung, r_0 la distance entre plus proches voisins, r_1 la distance entre seconds voisins, $V_{12}(r_0)$ le potentiel de la force s'exerçant entre des ions de types différents et V_{22} le potentiel de la force s'exerçant entre ions négatifs.

Les constantes de forces s'exerçant entre premiers et seconds voisins sont données (16) par

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 V_{12}}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}^{//} = \frac{e^2}{2v} A \\ \left(\frac{\partial^2 V_{12}}{\partial r^2} \right)_{r=r_1}^{\perp} = \frac{e^2}{2v} (B + B'') \end{array} \right.$$

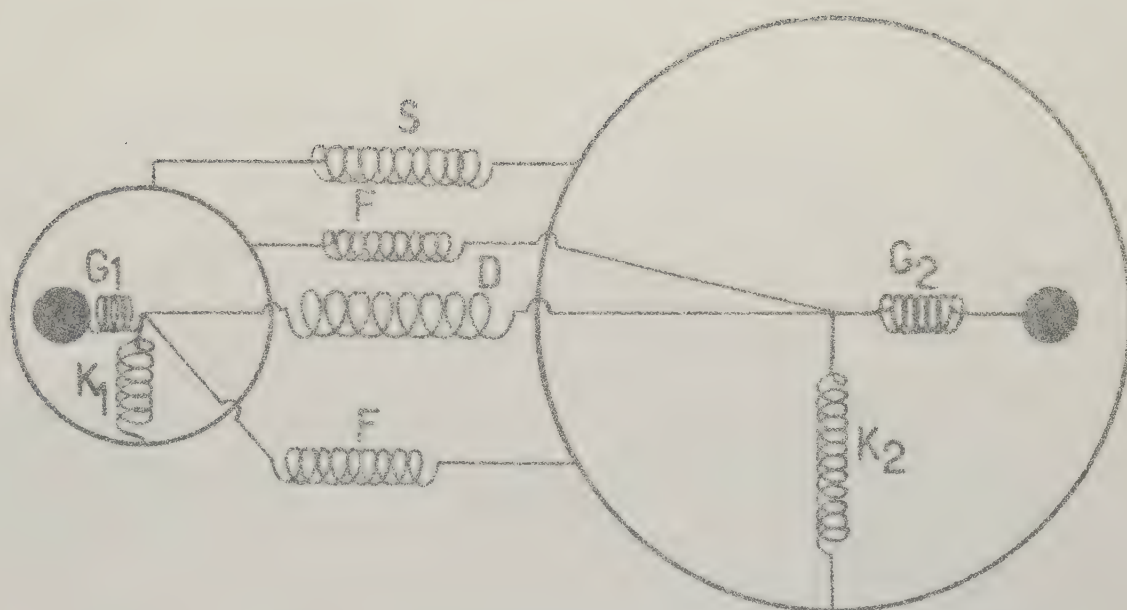


Figure 9 - Forces s'exerçant entre les divers
éléments du modèle à coquille déformable .

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial V_{12}}{\partial r} \right)_{r=r_0}'' &= \frac{e^2}{2v} B \\ \left(\frac{\partial^2 V_{22}}{\partial r^2} \right)_{r=r_1}'' &= \frac{e^2}{2v} A' \\ \left(\frac{\partial^2 V_{22}}{\partial r^2} \right)_{r=r_1}^\perp &= \frac{1}{r_1} \left(\frac{\partial V_{22}}{\partial r} \right)_{r=r_1}'' = \frac{e^2}{2v} B' \end{aligned} \right. \quad (27)$$

La figure (10) illustre les notations utilisées pour définir le gradient des forces à court rayon d'action. Les constantes définies ci-dessus ne sont pas toutes indépendantes.

La condition de stabilité du réseau $\left(\frac{\partial U_0}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$ implique en effet que

$$B + 2 B' = -\frac{2}{3} \alpha_M Z^2 \quad (28)$$

Dans le cas du modèle à coquilles rigides les constantes de forces A, B'', A' et B' sont liées aux constantes élastiques par les relations

$$\left\{ \begin{aligned} C_{11} &= \frac{e^2}{Vr_0} \left[-2,555 Z^2 + \frac{1}{2} (A + A' + B') \right] \\ C_{12} &= \frac{e^2}{Vr_0} \left[0,696 Z^2 + \frac{1}{4} (A' - B' - 2B'') \right] \\ C_{44} &= \frac{e^2}{Vr_0} \left[0,696 Z^2 + \frac{1}{4} (A' - B' + 2B'') \right] \end{aligned} \right. \quad (29)$$

Dans le cas du modèle à coquille pulsante, les constantes élastiques sont données (81) par

$$\left\{ \begin{aligned} C_{11} &= \frac{e^2}{V r_0} \left[-2,555 Z^2 + \frac{1}{2} (A + A' + B') + \frac{\gamma}{2} \right] \\ C_{12} &= \frac{e^2}{V r_0} \left[0,696 Z^2 + \frac{1}{4} (A' - B' - 2B'') + \frac{\gamma}{2} \right] \\ C_{44} &= \frac{e^2}{V r_0} \left[0,696 Z^2 + \frac{1}{4} (A' - B' + 2B'') \right] \end{aligned} \right. \quad (31)$$

où $\gamma = - \frac{A^2}{3A+G}$.

Dans les deux cas, les coefficients (7) du potentiel des forces répulsives s'écrivent (16)

$$\left\{ \begin{aligned} S_{\alpha\alpha}(11) &= \frac{e^2}{V} [A + 2(B + B'')] \\ S_{\alpha\alpha}(12) &= - \frac{e^2}{V} [A \cos q_{\alpha} r_0 + (B + B'') (\cos q_{\beta} r_0 + \cos q_{\gamma} r_0)] \\ S_{\alpha\alpha}(22) &= \frac{e^2}{V} [A + 2(B + B'' + A' + 2B') - (A' + B') \cos q_{\alpha} r_0 \cdot (\cos q_{\beta} r_0 + \cos q_{\gamma} r_0) \\ &\quad - 2B' \cos q_{\beta} r_0 \cdot \cos q_{\gamma} r_0] \\ S_{\alpha\beta}(11) &= S_{\alpha\beta}(12) = 0 \\ S_{\alpha\beta}(22) &= \frac{e^2}{V} (A' - B') \sin q_{\alpha} r_0 \cdot \sin q_{\beta} r_0 \end{aligned} \right. \quad (32)$$

6 - Le cas particulier du vecteur d'onde nul

Lorsque $\vec{q} = 0$, les solutions des équations du mouvement (25) sont données (16) par

$$(\mu \omega^2)_{q=0} = K'_0 + \frac{C_1 (Z'e)^2}{r + \alpha C_1} \quad (33)$$

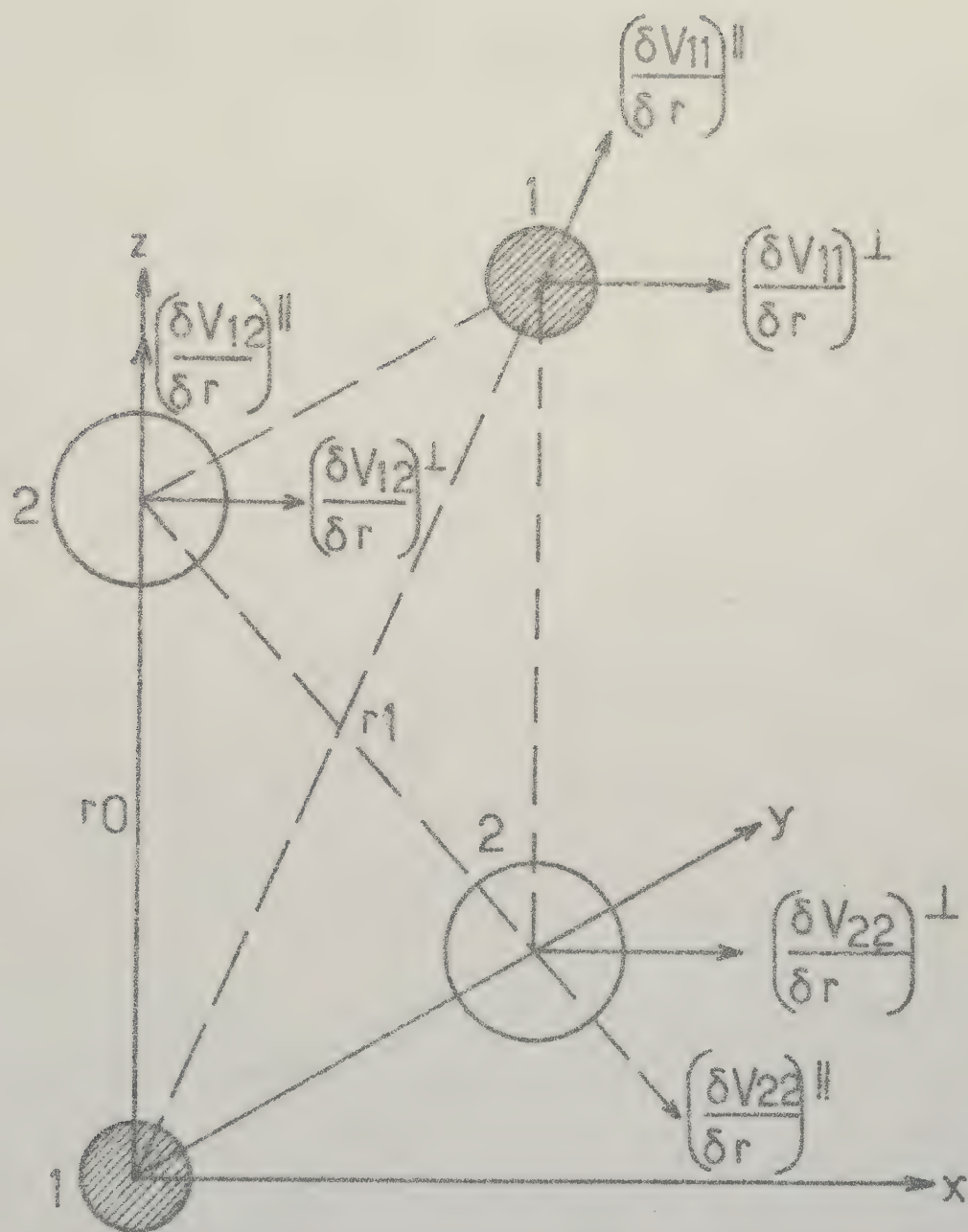


Figure 10 - Gradients du potentiel répulsif .

où $C_1 = -\frac{4\pi}{3}$ pour le mode de vibration transversal ω_T
 et $+\frac{8\pi}{3}$ pour le mode longitudinal et $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

$$\left\{ \begin{aligned} R'_0 &= R_0 - \frac{T_0^2 (G_1 + G_2 + 2F_0)}{(G_1 + F_0)(G_2 + F_0) + S_0 (G_1 + G_2 + 2F_0)} \\ Z' &= Z + \frac{T_0 [Y_2 (G_1 + F_0) - Y_1 (G_2 + F_0)]}{(G_1 + F_0)(G_2 + F_0) + S_0 (G_1 + G_2 + 2F_0)} \\ \alpha &= e^2 \frac{(G_2 + F_0) Y_1^2 + (G_1 + F_0) Y_2^2 + S_0 (Y_1 + Y_2)^2}{(G_1 + F_0)(G_2 + F_0) + S_0 (G_1 + G_2 + 2F_0)} \end{aligned} \right. \quad (34)$$

α est déterminé en fonction de la constante diélectrique
 optique par

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3V} \alpha \quad (35)$$

Dans le formalisme du modèle en coquilles, on définit les
 polarisabilités électroniques par

$$\alpha_i = \frac{(Y_i e)^2}{G_i + T_0} \quad (i = 1, 2) \quad (36)$$

et les polarisabilités de distorsion par

$$d_i = \frac{-T_0 Y_i}{G_i + S_0 + F_0} \quad (37)$$

L'équation (33) se décompose alors en 2 relations

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu \omega_{\mathbf{L}}^2 = R'_0 + \frac{8\pi}{9V} \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_{\infty}} (Z'e)^2 \\ \mu \omega_{\mathbf{T}}^2 = R'_0 - \frac{4\pi}{9V} (\epsilon_{\infty} + 2) (Z'e)^2 \end{array} \right. \quad (38)$$

où

$$\left\{ \begin{array}{l} R'_0 = R_0 - e^2 \left(\frac{d_1^2}{\alpha_1} + \frac{d_2^2}{\alpha_2} \right) \\ Z' = Z + d_1 - d_2 \end{array} \right. \quad (39)$$

Dans les vibrations optiques pour lesquelles $\vec{q} = 0$, les ions se comportent comme si leur charge ionique était $\pm Z'e$

On suppose que l'interaction à courte distance s'exerce principalement entre les coquilles des ions et que les matrices R et T sont identiques pour toutes les valeurs du vecteur d'onde (16), (17)

Par conséquent

$$\left\{ \begin{array}{l} F = D = 0 \\ T = S = R \end{array} \right. \quad (40)$$

Si, suivant les hypothèses de Hanlon et Lawson (31), on suppose que les charges des coquilles sont égales, on voit que le nombre de paramètres intervenant dans le modèle en coquille se ramène à 8 : 4 constantes de forces caractérisant l'interaction à courte distance A, B'', A', B', les deux constantes de forces G₁ et G₂ simulant les polarisabilités des ions, la charge ionique Z et la charge des coquilles Y.

Nous montrerons aux chapitres 8 et 9 comment on peut les déterminer.

IV. - Les spectres de vibration

1 - L'interaction photon-phonon

Les ondes élastiques qui se propagent dans un cristal sont quantifiées. Par analogie avec le photon qui est le quantum d'énergie d'une onde électromagnétique, on appelle phonon le quantum d'énergie associé à une onde élastique. Un phonon piloté par un vecteur d'onde $\vec{q}$ se comporte en présence de champ et de particules comme s'il avait une quantité de mouvement $\hbar q$. Des quanta de types différents comme un photon et un phonon peuvent entrer en collision.

Un tel choc peut donner naissance à des phénomènes de diffusion ou d'absorption de la lumière, conservant l'énergie et la quantité de mouvement.

Dans le cas de la diffusion inélastique des rayons X et des neutrons ainsi que dans le cas des diffusions Brillouin et Raman, la loi de conservation de l'énergie s'écrit

$$\omega_i = \omega_d \pm \omega_j \pm \omega_{j'} \quad (1)$$

et la conservation de la quantité de mouvement se traduit vectoriellement par

$$\vec{K}_i = \vec{K}_d \pm \vec{q}_j \pm \vec{q}_{j'} + 2\pi N\vec{K} \quad (2)$$

$\omega_i, \omega_d, \omega_j, \omega_{j'}$ désignent respectivement les pulsations des photons incident et diffusé et des phonons mis en jeu, $\vec{K}_i, \vec{K}_d$ $\vec{q}_j$ et $\vec{q}_{j'}$ étant les vecteurs d'ondes correspondants; $\vec{K}$ désigne un vecteur du réseau réciproque et N un entier qui peut prendre les valeurs 0 ou 1. Les signes + ou - indiquent qu'il y a création ou destruction d'un ou plusieurs phonons.

En diffusion Raman du premier ordre ($\omega_{j'} = 0$), la création d'un phonon donne naissance à une raie Stokes (située vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la longueur d'onde de la radiation excitatrice), tandis que la destruction d'un phonon fait apparaître une raie anti-Stokes, symétrique de la raie Stokes par rapport à la position dans le spectre de la radiation excitatrice.

Dans le cas de la diffusion Raman du second ordre une bande Stokes correspond à la création de deux phonons ou à la création d'un phonon et la destruction d'un second phonon de plus basse fréquence. Les bandes anti-Stokes sont dues à la destruction de deux phonons ou à la destruction d'un phonon et à la création d'un deuxième phonon de fréquence plus faible.

En ce qui concerne l'absorption infrarouge, les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'écrivent :

$$\omega_i = \pm \omega_j \pm \omega_{j'} \quad (3)$$

$$\vec{K}_i = \pm \vec{q}_j \pm \vec{q}_{j'} \pm 2\pi N \vec{K} \quad (4)$$

Si ω_i est négatif, on a affaire à un phénomène d'émission stimulée.

Nous ne nous occuperons ici ni de la diffusion des rayons X ou des neutrons ni de l'effet Brillouin.

Remarques :

- Les vecteurs d'onde des phonons peuvent prendre dans la zone de Brillouin une valeur quelconque, mais inférieure ou au plus égale à π/a , a étant la constante du réseau cubique. Cette valeur est de l'ordre de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Le module du vecteur d'onde de la radiation incidente a pour valeur à l'intérieur du cristal $|\vec{K}| = 2\pi n / \lambda_0$, n étant l'indice de réfraction, et λ_0 la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide. On voit donc que pour les rayonnements habituellement utilisés $|\vec{K}|$ sera de l'ordre de 10^3 à 10^5 cm^{-1} et par conséquent négligeable devant π/a . On pourra donc faire dans l'étude de l'effet Raman l'approximation habituelle

$$\vec{K}_i \simeq \vec{K}_d = 0 \quad (5)$$

- Les vecteurs d'onde des phonons ne sont définis qu'à une translation près du réseau réciproque, comme le montrent les relations (2) et (4). En fait N n'est égal à 1 que pour un petit nombre de vecteurs du réseau réciproque. Comme on ne considère que des vecteurs d'ondes situés à l'intérieur de la première zone de Brillouin, on peut prendre $N = 0$ dans les formules (2) et (4).

2 - L'absorption infrarouge

Dans un processus élémentaire d'absorption, un photon incident est absorbé par le cristal avec création ou destruction d'un ou plusieurs phonons. L'état électronique du cristal reste invariant au cours du phénomène. Il y a conservation de l'énergie et conservation de la quantité de mouvement. Si l'on suppose que la longueur d'onde du rayonnement infrarouge incident est infinie, les vecteurs d'ondes de tous les phonons intervenant dans le phénomène d'absorption doivent avoir une somme nulle ($\vec{q}_i = 0$).

Si l'on se place au point de vue ondulatoire, on peut dire que les vibrations du réseau induisent dans le cristal un moment dipolaire dont les composantes sont données par

$$M_{\mu} = M_{\mu}^{(0)} + \sum_{1k\alpha} M_{\mu,\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ k \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ k \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{1k\alpha \\ 1'k'\beta}} M_{\mu,\alpha\beta} \begin{pmatrix} 11' \\ kk' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ k \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} 1' \\ k' \end{pmatrix} + \dots \quad (6)$$

ou

$$M_{\mu} = M_{\mu}^{(0)} + M_{\mu}^{(1)} + M_{\mu}^{(2)} + \dots \quad (7)$$

Le terme $M^{(0)}$ ne donne lieu à aucun effet optique; le terme $M^{(1)}$ rend compte de l'absorption infrarouge du premier ordre, tandis que le terme $M^{(2)}$ donne naissance aux phénomènes d'absorption mettant en jeu deux phonons, etc

2 - 1. L'absorption infrarouge du premier ordre

Dans les cristaux ioniques où les vibrations d'ions portant des charges opposées créent un moment dipolaire oscillant. Le couplage avec le champ électromagnétique est fort et se manifeste par une bande d'absorption intense à la fréquence de résonance ω_{T_0} . Lorsque la pulsation ω croît de 0 à ω_{T_0} , l'indice de réfraction $n = \sqrt{\epsilon}$, (ϵ étant la constante diélectrique du cristal) varie de $\sqrt{\epsilon_0}$ à une valeur qui tend vers l'infini.

Le facteur de reflexion $R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2$ devient presque égal à 1 pour $\omega = \omega_{T_0}$ et garde cette valeur maximale jusqu'à ce que $\omega = \omega_{L_0}$, pulsation du mode longitudinal optique de vibration du réseau. La région de fort pouvoir réflecteur comprise entre ω_{T_0} et ω_{L_0} est appelée région des rayons restants.

Dans la théorie classique de la dispersion (5), (32) on caractérise les propriétés optiques du cristal par la constante diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (8)$$

ou encore

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{T_0}}\right)^2 - \frac{\gamma}{\omega_{T_0}} \cdot \frac{\omega}{\omega_{T_0}}} \quad (9)$$

où ϵ_{∞} et ϵ_0 désignent les constantes diélectriques optique et statique, et γ un terme d'amortissement qui détermine la largeur de la bande d'absorption. On en déduit

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})(\omega_{T_0}^2 - \omega^2)\omega_{T_0}^2}{(\omega_{T_0}^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} \quad (10)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega_{T_0}^2 \gamma \omega}{(\omega_{T_0}^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} \quad (11)$$

$\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont liés à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et au coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ par les relations

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2 n(\omega) \cdot \kappa(\omega) \quad (13)$$

Le facteur de réflexion sous incidence normale s'écrit alors

$$R = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + \kappa^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + \kappa^2(\omega)} \quad (14)$$

On montre (33) que la valeur maximale de R est déterminée par le rapport ω_{T_0} / γ .

Notons que les formules (10) et (11) peuvent aussi s'exprimer en fonction de la charge effective de Szigeti (13).

2 - 2. L'absorption infrarouge du second ordre

L'absorption infrarouge du premier ordre ne concerne que les modes optiques, comme le montrent les relations (3) et (4), tandis que les processus d'ordre supérieur font intervenir des combinaisons de modes acoustiques purs ou optiques purs ou encore des combinaisons de modes acoustiques et optiques. Les effets d'ordre supérieur nous fourniront donc sur la dynamique des réseaux plus de renseignements que les effets du premier ordre. L'interaction d'un photon avec deux ou plusieurs phonons se manifeste par l'apparition de bandes d'absorption faibles, dont les fréquences sont situées de part et d'autre des modes normaux optiquement actifs, selon qu'il s'agit de combinaisons de phonons additives ou soustractives.

On peut expliquer de deux façons différentes (34), (35) les phénomènes d'absorption d'ordres supérieurs : si l'on tient compte des termes d'anharmonicité, l'hamiltonien du cristal s'écrit

$$H = \vec{M}^{(2)} \cdot \vec{E} + \left(\phi^{(3)} - \vec{M}^{(4)} \cdot \vec{E} \right) \quad (15)$$

Dans cette expression le premier terme correspond à une action directe de la radiation incidente sur les deux modes de vibration couplés par l'anharmonicité de leur moment électrique. Le deuxième et le troisième termes sont groupés de façon à correspondre à des transitions à deux phonons. Le potentiel anharmonique contient des produits de 3 opérateurs de destruction ou de création de phonons et ne permet de transitions directes que dans les processus à trois phonons.

Cependant lorsque le moment $\vec{M}^{(1)}$ n'est pas nul, il peut se produire des transitions indirectes faisant apparaître des processus à deux phonons. Szigeti (36) a montré que ces deux mécanismes ne sont pas indépendants l'un de l'autre et que leur importance relative varie d'un matériau à un autre. Quoiqu'il en soit, les règles de sélection sont les mêmes pour les deux mécanismes. Il est donc possible de prévoir les positions des diverses singularités du spectre d'absorption, le type de couplage mis en jeu n'intervenant que dans la détermination des intensités.

3 - La diffusion Raman

La diffusion Raman dans les cristaux est due à la diffusion inélastique de la lumière par les vibrations du réseau. Le champ électrique $\vec{E}$ associé à l'onde incidente crée un moment électrique $\vec{M}$ dont les composantes M_e sont données par

$$M_e = \sum_{\sigma} \alpha_{e\sigma} E_{\sigma} \quad (16)$$

$\alpha_{e\sigma}$ est le tenseur de polarisabilité.

On peut développer $\alpha_{e\sigma}$ en fonction des déplacements nucléaires

$$\alpha_{e\sigma} = \alpha_{e\sigma}^{(0)} + \sum_{\mu} \alpha_{e\sigma,\mu} u_{\mu} + \sum_{\mu\nu} \alpha_{e\sigma,\mu\nu} u_{\mu} u_{\nu} + \dots \quad (17)$$

où $\alpha_{e\sigma}^{(0)}$ est un terme constant qui donne naissance à la diffusion sans changement de fréquence,

$\alpha_{e\sigma,\mu} = \left(\frac{\partial \alpha_{e\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_{u=0}$ crée l'effet Raman du premier ordre et $\alpha_{e\sigma,\mu\nu} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{e\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_\nu} \right)_{u=0}$ provoque l'apparition de la diffusion Raman du second ordre.

Les propriétés de ces coefficients ont été discutées par Born et Huang (5)

3 - 1. La diffusion Raman du premier ordre

Plusieurs mécanismes de diffusion ont été envisagés (37) mais des estimations numériques montrent que le processus schématisé ci-dessous est le plus probable.

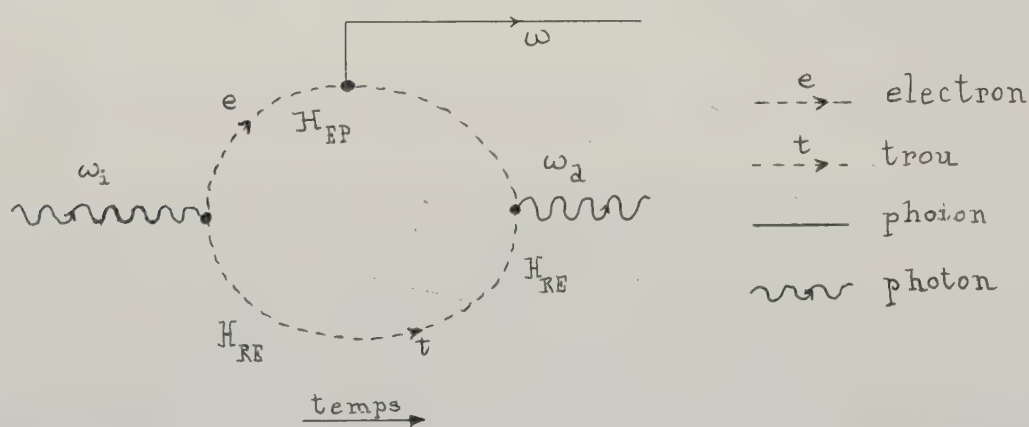


Figure 11

H_{RE} et H_{EP} représentent respectivement les interactions élémentaires entre le rayonnement et les électrons et entre les électrons et le réseau.

Ce mécanisme fait intervenir trois transitions électroniques virtuelles : la destruction du photon incident ω_i , la création d'un phonon ω et la création d'un photon ω_d

L'état initial du cristal est caractérisé par les nombres quantiques électroniques et vibratoires n_e , n_v , et les états virtuels intermédiaires sont spécifiés par les nombres n''_e et n''_v . A la fin du phénomène de diffusion, le cristal revient à son état électronique initial n_e si bien que l'état final du cristal ne diffère de l'état initial que par un quantum de vibration. On a donc

$$n'_v = n_v \pm 1 \quad (18)$$

Si l'on se borne au cas de la diffusion Stokes où il y a création d'un phonon ω

$$n'_v = n_v + 1 \quad (19)$$

Pour un angle solide unité, l'intensité de la diffusion Raman due à la transition $V \rightarrow V'$ est donnée (5) par

$$I = \frac{\omega_i^4}{2\pi c^3} \sum_{k,l=1,2} \sum_{\substack{\rho \sigma \\ \mu \nu}} n_e^1 n_v^1 i_{\rho\mu\sigma\nu} m_\mu^k m_\nu^k E_\mu E_\nu \quad (20)$$

($\rho, \sigma, \mu, \nu = x, y, z$)

où m^k et n^1 sont des vecteurs unitaires caractérisant les directions de polarisation et d'analyse des faisceaux incident et diffusé et

$$i_{\rho\mu\sigma\nu} = \sum_{v'} \langle v | \alpha_{\rho\mu}^* | v' \rangle \langle v' | \alpha_{\sigma\nu} | v \rangle \delta \left[\omega - \frac{\Delta E}{\hbar} \right] \quad (21)$$

où les $\alpha_{\rho\mu}$ sont des éléments du tenseur de polarisabilité électronique, $\omega = \omega_i - \omega_d$ la pulsation Raman et $\Delta E = E_v - E_{v'}$, la différence des énergies entre l'état initial et l'état final.

3 - 2. Cas des cristaux piézoélectriques

Dans les cristaux dépourvus de centre d'inversion (cristaux piézoélectriques) certaines vibrations peuvent être actives à la fois en diffusion et en absorption infrarouge du premier ordre. On ne peut plus faire l'approximation $\vec{q} = 0$ pour les phonons actifs en diffusion Raman, ce qui se traduit par l'apparition de bandes Raman en plus grand nombre que ne le prévoit la théorie des groupes.

Il est nécessaire d'étendre les résultats de la théorie précédente pour interpréter correctement l'effet Raman dans les cristaux dépourvus de centre d'inversion (38).

- Nous nous bornerons dans ce paragraphe à rappeler quelques résultats concernant les cristaux uniaxes, ayant la structure wurtzite.

A cause de l'anisotropie cristalline et en l'absence de forces électriques à long rayon d'action, la pulsation $\omega_{//}$ des vibrations atomiques parallèles à l'axe sénaire C du cristal est différente de la pulsation $\omega_{\perp}$ des oscillations doublement dégénérées des atomes du plan ab perpendiculaire à C. Les constantes diélectriques optique et statique prennent des valeurs différentes selon qu'elles sont mesurées perpendiculairement ou parallèlement à l'axe C.

Les vibrations ordinaires sont caractérisées par un champ électrique $\vec{E}$ et un vecteur polarisation $\vec{P}$ qui sont tous deux perpendiculaires à la fois à $\vec{q}$ et à C.

Leurs pulsations sont données (38) par

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\omega_{\perp}^2 \varepsilon_{\perp}^0 - \omega^2 \varepsilon_{\perp}^{\infty}}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2} \quad (22)$$

Les pulsations des ondes extraordinaires dépendent de l'angle θ que fait le vecteur d'onde $\vec{q}$ avec l'axe sénnaire (37), (38).

Lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ du phonon diffusant a la direction de l'axe principal, la vibration longitudinale a la fréquence $\omega_{\perp}^{\parallel}$ et les vibrations transversales dégénérées la fréquence $\omega_{\perp}^{\perp}$.

A mesure que $\vec{q}$ s'écarte de l'axe, la fréquence de la vibration simple varie et atteint la valeur $\omega_{\perp}^{\parallel}$ lorsque $\vec{q}$ est perpendiculaire à l'axe; la dégénérescence des deux autres vibrations est levée, l'une restant transversale et l'autre devenant longitudinale avec une pulsation $\omega_{\perp}^{\perp}$ pour un vecteur d'onde $\vec{q}$ perpendiculaire à l'axe, (voir figures 12 et 13). On voit que les phonons actifs en infrarouge donnent naissance à trois bandes Raman.

Dans les cristaux pour lesquels l'effet des forces coulombiennes l'emporte sur l'effet dû à l'anisotropie des forces à court rayon d'action, les pulsations des phonons peuvent se mettre (38) sous la forme

$$\omega_{LO}^2 = \left(\omega_{\parallel}^2 \right)_{LO} \cos^2 \theta + \left(\omega_{\perp}^2 \right)_{LO} \sin^2 \theta \quad (23)$$

$$\omega_{TO}^2 = \left(\omega_{\parallel}^2 \right)_{TO} \sin^2 \theta + \left(\omega_{\perp}^2 \right)_{TO} \cos^2 \theta \quad (24)$$

On dit alors que l'on a affaire à un mode " quasi-longitudinal " (23) ou à un mode " quasi-transversal (24).

Les champs électriques associés aux vibrations pôlaires donnent naissance à une interaction électron-réseau qui s'ajoute au potentiel de déformation habituel. Cette interaction varie avec la direction de propagation des vibrations pôlaires. Il est nécessaire d'en tenir compte pour le calcul de l'intensité des bandes Raman.

Pour cela Poulet (38) a introduit dans le développement de la polarisabilité $\alpha_{e\sigma}$ des termes fonction du déplacement relatif r des 2 sous-réseaux et du champ électrique $\vec{E}$.

Le terme linéaire en E peut être relié aux coefficients électro-optiques du cristal (38), (39).

3 - 3. La diffusion Raman du second ordre

La diffusion Raman du second ordre fait intervenir deux phonons. Elle peut donner naissance soit à un spectre de raies, soit à un spectre continu. Nous ne nous occuperons ici que du spectre de diffusion continu.

Le mécanisme de la diffusion du second ordre est représenté sur la figure suivante.

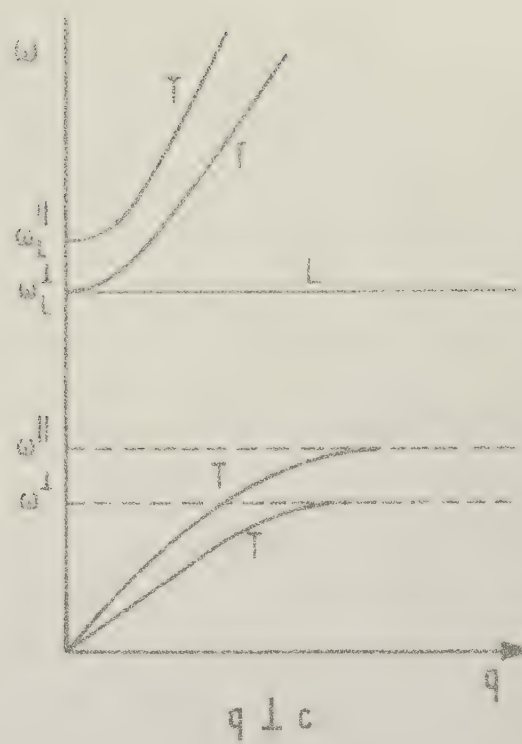
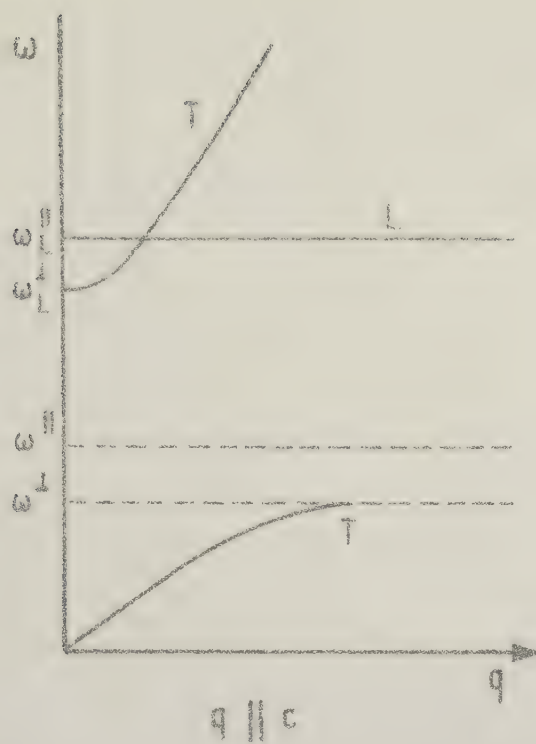


Fig. 12

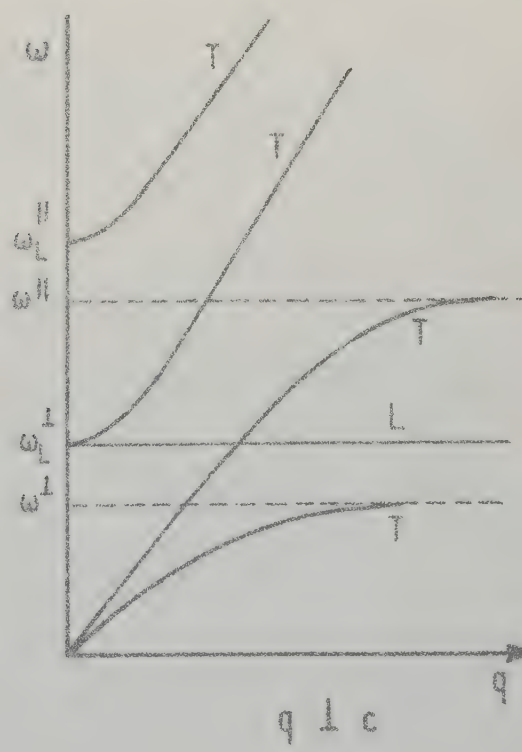
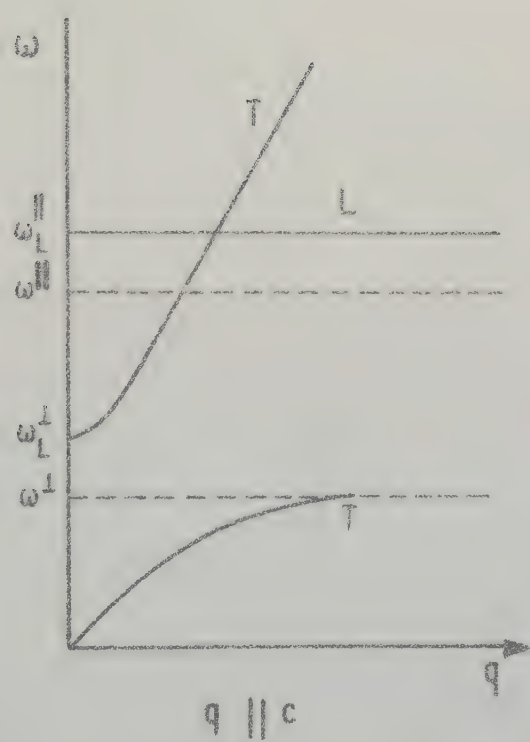


Fig. 13

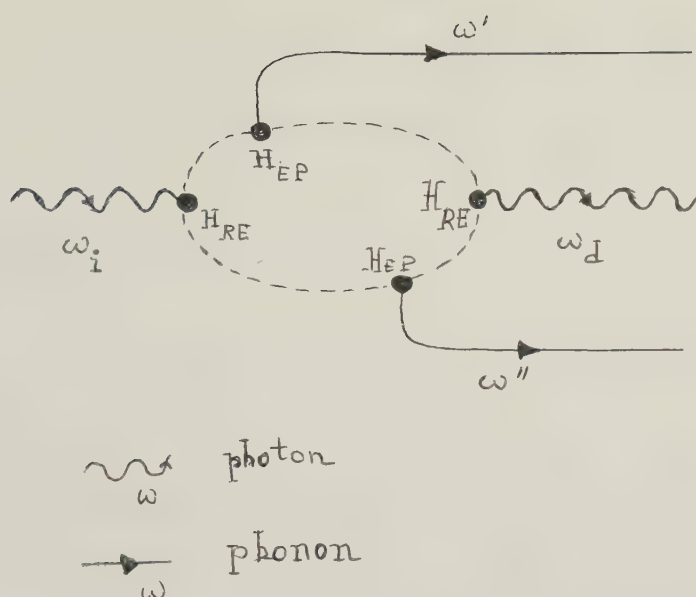


Figure 14

La seule condition imposée aux phonons qui participent à ce type de diffusion est que la somme de leurs vecteurs d'onde soit égale à la différence des vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés.

Les vecteurs d'onde de ces phonons peuvent donc prendre n'importe quelle valeur correspondant à des vecteurs de la zone de Brillouin.

Lorsque les deux phonons qui participent à la diffusion appartiennent à une même branche, on a affaire à des harmoniques; quand ils proviennent de branches différentes, ils constituent des combinaisons. Dans le premier cas, la variation des nombres quantiques entre les états initial et final est donnée par

$$n'_j = n_j \pm 2 \quad (25)$$

et dans le cas des combinaisons par

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_{j} = n_{j} \pm 1 \\ n'_{j'} = n_{j'} \pm 1 \end{array} \right. \quad (26)$$

Les intensités sont encore données par la formule (20).

Dans le cas de cristaux où chacun des ions occupe un centre de symétrie, les termes du premier ordre du développement de la polarisabilité s'annulent et l'on ne peut observer qu'un spectre continu du second ordre (40).

4 - Spectre de vibration des cristaux contenant des impuretés

La présence d'impuretés dans un cristal perturbe son spectre de vibration : les fréquences d'un certain nombre de modes augmentent ou diminuent de quantités relativement importantes et des modes vibratoires exceptionnels apparaissent tels que les modes localisés, les modes de " gap " ou les modes résonants dont les fréquences sont situées respectivement au dessus de la fréquence maximum, dans la bande interdite ou à l'intérieur d'une bande permise du spectre de fréquence du réseau non perturbé (41).

Ces modes vibratoires nouveaux caractérisent les propriétés individuelles des impuretés du cristal.

D'autre part, la présence de ces impuretés détruit la symétrie de translation du cristal et la règle de sélection

$\vec{q} = 0$ ne joue plus. Cela va se traduire en diffusion Raman du premier ordre par l'apparition d'un spectre continu dont la structure reflète la fonction de distribution des fréquences du cristal pur (42)

Les impuretés peuvent donner naissance à d'autres types de phénomènes. Par exemple si l'on éclaire un cristal contenant des impuretés avec une radiation dont la fréquence est située dans une bande d'absorption de l'impureté, on observe un phénomène de fluorescence, qui met en jeu des transitions électroniques. A côté de la transition électronique pure caractérisée par une raie très fine (en particulier si les impuretés sont des éléments du groupe de transition ou des terres rares) apparaissent des bandes larges dues aux vibrations du réseau et connues sous le nom de satellites vibroniques. Ce spectre vibronique est l'image du spectre de fréquence du cristal pur modifié par les règles de sélection qui régissent les transitions électroniques (43), (44).

Nous avons donc affaire à une densité effective d'états $g^*(\omega)$ qui révèle la plupart des singularités de la distribution des fréquences $g(\omega)$ du cristal pur (45), (46)

V. - Analyse des spectres de vibration

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir de nombreuses informations sur la dynamique des réseaux cristallins à partir de phénomènes optiques tels que l'absorption infrarouge, la diffusion Raman ou la fluorescence.

Les structures qui apparaissent dans ces spectres sont les images des singularités qui existent dans les courbes de densité d'états à un ou plusieurs phonons (47). L'analyse des points critiques des courbes de dispersion de phonons, appuyée sur les règles de sélection qui régissent les transitions impliquées, permet de déterminer le nombre et la nature des accidents qui apparaissent dans les courbes de densité d'états.

1 - Analyse des points critiques

On appelle point critique (48) d'une courbe de dispersion de phonons $\omega(\vec{q})$ un point pour lequel les composantes de $\text{grad}_{\vec{q}}\omega(\vec{q})$ sont nulles ou changent brusquement de signe.

Un point critique est dit singulier si une ou plusieurs des composantes de $\text{grad}_{\vec{q}}\omega(\vec{q})$ changent de signe d'une manière discontinue. Les points critiques singuliers n'apparaissent qu'en des points d'intersection de deux branches du spectre de phonons.

Les points critiques se manifestent dans les courbes de densités d'états par un changement de pente (48). Phillips (49) a développé une méthode qui permet de déterminer la position et le type des points analytiques et singuliers.

Dans sa théorie, on caractérise les points critiques correspondant à la valeur ω_0 de la pulsation par un symbole P_j où $j = 0, 1, 2, 3$ désigne le nombre de directions de l'espace réciproque dans lesquelles ω décroît à partir de la valeur ω_0 . P_0 est donc un minimum tridimensionnel, P_3 est un maximum alors que P_1 et P_2 sont des " cols " (saddle point). Au point X de la zone de Brillouin peuvent apparaître des singularités de type nouveau, codifiées par les symboles F_1 et F_2 . On les appelle des " cols multiples " (fluted saddle point). La figure 15 donne l'allure de ces différents points critiques.

Le nombre N_j de points critiques P_j que l'on peut rencontrer sur une branche donnée du spectre de vibration doit satisfaire aux relations de Morse (50)

$$\begin{aligned} N_0 &\geq 1 \\ N_1 - N_0 &\geq 2 \\ N_2 - N_1 + N_0 &\geq 1 \\ N_3 - N_2 + N_1 - N_0 &= 0 \end{aligned} \tag{1}$$

Dans le calcul de N_j , on doit donner aux points F_j un poids statistique égal à 3.

Parmi ces points critiques, certains peuvent être déterminés uniquement à l'aide de considérations de symétrie (c'est le cas des points critiques qui apparaissent aux points de symétrie élevée de la zone de Brillouin). Par contre, les points singuliers situés sur des axes de symétrie ne peuvent être déterminés que si l'on dispose de courbes de dispersion de phonons.

Ces points critiques " accidentels " jouent un rôle aussi important que les points critiques " symétriques " dans l'allure des courbes de densité d'états.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que les courbes de dispersion à un phonon, mais on peut étendre aisément les résultats précédents aux courbes de dispersion à deux phonons. On obtient ces courbes en additionnant point par point et deux par deux les courbes de dispersion à un phonon. Il faut distinguer le cas des harmoniques de celui des combinaisons. Les états harmoniques ne nous fournissent pas plus de points critiques que les courbes à un seul phonon, puisqu'elles s'en déduisent simplement en doublant les ordonnées.

La détermination des points critiques des courbes à deux phonons se fait de la même façon que celles des points critiques des courbes à un phonon, mais il faut noter que, d'une

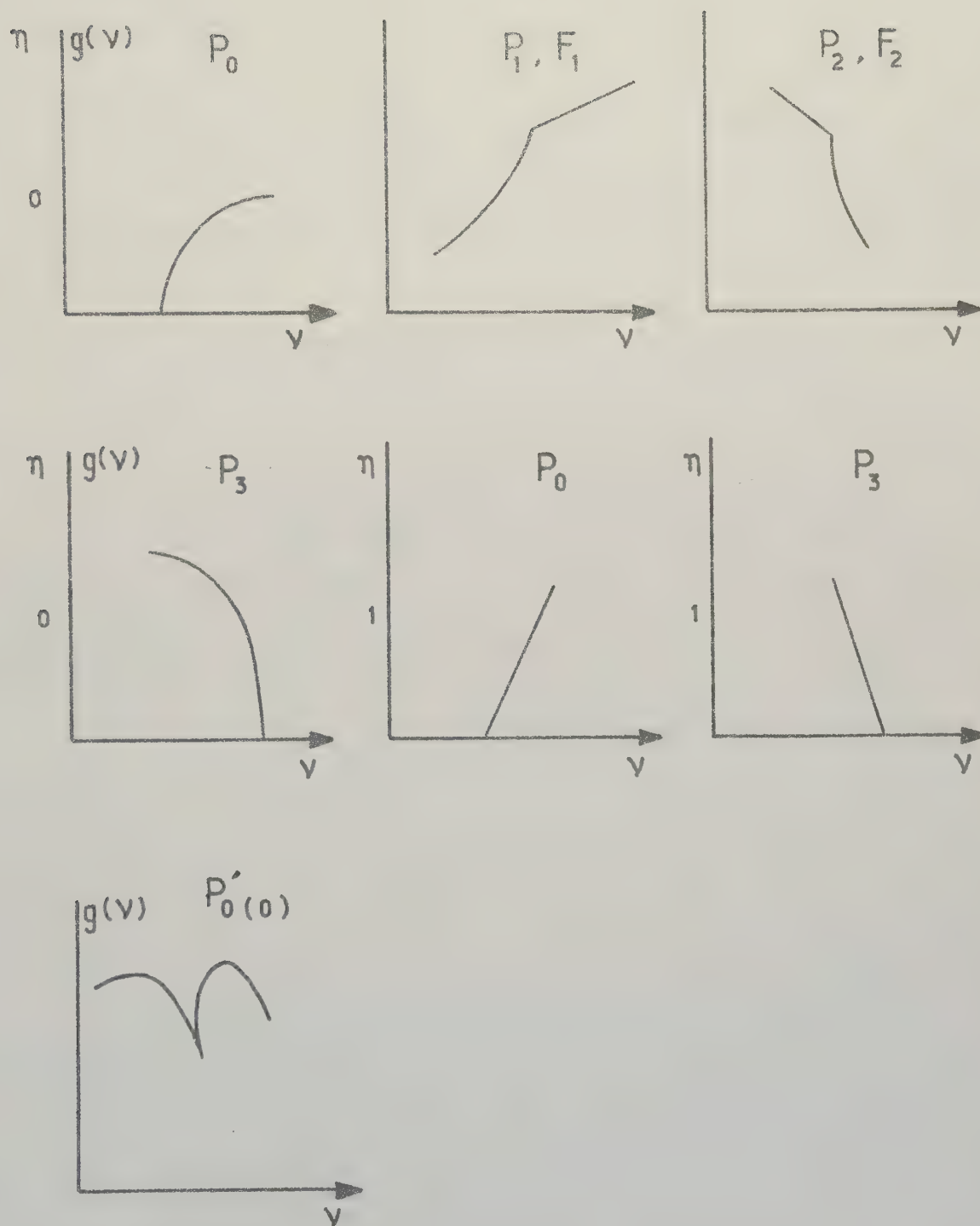


Fig. 15_ Forme des principales singularités de Van Hove

part de nouveaux points critiques peuvent apparaître en des points où les deux branches que l'on ajoute ont des pentes égales et opposées, et que d'autre part des points critiques qui existaient sur les branches à un phonon peuvent disparaître lorsqu'on additionne deux branches.

Lorsqu'une telle analyse a été menée à bien, il faut pour déterminer la forme des spectres, établir les règles de sélection qui gouvernent les types de transitions impliquées.

2 - Symétrie des vibrations et règles de sélection

Des méthodes pour calculer les règles de sélection à partir de la théorie des groupes ont été proposées par de nombreux auteurs (51), (52), (53). Mathieu (54) a établi des tables donnant les symétries des vibrations actives en Raman et en infrarouge pour les diverses classes de cristaux.

Le tableau I donne les symétries des vibrations et les tenseurs de polarisabilité dérivés correspondant aux groupes C_{6v} (6mm) et O_h (m 3 m) auxquels appartiennent les cristaux que nous considérons dans cette étude.

Les règles de sélection pour la diffusion Raman et l'absorption infrarouge du second ordre ont été établies par Burstein, Johnson et Loudon (55), puis complétées par Krauzman (84) pour les cristaux appartenant au groupe O_h .

Elles ont été établies par Nusimovici (56) pour les cristaux du groupe C_{6v} . Les résultats de (84) sont donnés dans le tableau II.

Pour établir les règles de sélection qui régissent les phénomènes faisant intervenir une impureté isolée, il faut procéder à la réduction des représentations du groupe spatial du cristal en représentations irréductibles du groupe ponctuel du site de l'impureté. Loudon (57) a donné des tables permettant d'effectuer cette réduction.

Dans le cas des spectres vibroniques de fluorescence les règles de sélection dépendent de la symétrie des états électroniques initial et final (58). Si Γ_i et Γ_f désignent les symétries de ces états, la transition vibronique est permise si les phonons qui y participent possèdent une des symétries du site dont la représentation irréductible est contenue dans la réduction du produit direct $\Gamma_f \times \Gamma_4^- \times \Gamma_i$ où Γ_4^- est la représentation du moment électrique dipolaire. Les états initial et final appartenant à la même configuration, Γ_i et Γ_f ont la même parité. Donc, seuls les phonons de symétrie impaire peuvent donner des satellites vibroniques.

Dans le cas de la magnésie dopée au chrome, les niveaux électroniques des états initial et final ont des symétries Γ_2^+ et Γ_3^+ .

TABLEAU II

Règles de sélection pour la structure NaCl
(Origine sur l'atome le plus léger)

Point	Dénombrement	Polarisation	Combinaisons ou Harmoniques	Activité I.R.	Activité Raman	Autres représentations
q	6 q ₁		q ₁ ⊗ q ₁ [q ₁] ₍₂₎	3 Γ ₁₅ interdite	Γ ₁ ⊗ 2 Γ ₁₂ ⊗ 3 Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ 2 Γ ₁₂ ⊗ 3 Γ ₂₅	Γ ₂ ⊗ 3 Γ ₁₅ ⊗ Γ ₁ ⊗ Γ ₂ ⊗ 2 Γ ₁₂ ⊗ 3 Γ ₂₅ Γ ₂ ⊗ 3 Γ ₁₅
Q	3 Q ₁ 3 Q ₂		Q ₁ ⊗ Q ₁ = Q ₂ ⊗ Q ₂ Q ₁ ⊗ Q ₂ [Q ₁] ₍₂₎ = [Q ₂] ₍₂₎	Γ ₁₅ 2 Γ ₁₅ interdite	Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅	Γ ₁₅ ⊗ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅ Γ ₂ ⊗ 2 Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁₅
Π	4 Π ₁ 2 Π ₂	u _x = u _y , u _z u _x = -u _y ; T	Π ₁ ⊗ Π ₁ = Π ₂ ⊗ Π ₂ Π ₁ ⊗ Π ₂ [Π ₁] ₍₂₎ = [Π ₂] ₍₂₎	2 Γ ₁₅ Γ ₁₅	Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅	Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₂ ⊗ 2 Γ ₁₅ ⊗ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ 2 Γ ₂₅ Γ ₁₅
Σ, K	2 Σ ₁ 2 Σ ₃ 2 Σ ₄	LA(Σ), LO(Σ) TA ^x (Σ), TO ^z (Σ) TA ^x (Σ), TO ^x (Σ)	TA ^z ⊗ TO ^z = TA ^x ⊗ TO ^x = LA ⊗ LO TA ^z ⊗ LA = TA ^z ⊗ LO = TO ^z ⊗ LA = TO ^z ⊗ LO TA ^x ⊗ LA = TA ^x ⊗ LO = LA ⊗ TO ^x = LO ⊗ TO ^x TA ^z ⊗ TA ^x = TA ^z ⊗ TO ^x = TA ^x ⊗ TO ^z = TO ^z ⊗ TO ^x 2 TA ^z = 2 TA ^x = 2 LA = 2 TO ^z = 2 TO ^x = 2 LO	Γ ₁₅ Γ ₁₅ Γ ₁₅ interdite interdite	Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₂₅ Γ ₁₂ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅	Γ ₂₅ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₂ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅
S, U	2 S ₁ 2 S ₃ 2 S ₄	u _y = u _z u _x u _y = -u _z ; T	S ₁ ⊗ S ₁ = S ₃ ⊗ S ₃ = S ₄ ⊗ S ₄ S ₁ = S ₃ S ₁ = S ₄ S ₃ = S ₄ [S ₁] ₍₂₎ = [S ₃] ₍₂₎ = [S ₄] ₍₂₎	Γ ₁₅ Γ ₁₅ Γ ₁₅ interdite interdite	Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₂₅ Γ ₁₂ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅	Γ ₂₅ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₂ Γ ₂ ⊗ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₁ ⊗ Γ ₁₂ ⊗ Γ ₂₅
Z	2 Z ₁ 2 Z ₃ 2 Z ₄	u _y u _x u _z ; T	Z ₁ ⊗ Z ₁ = Z ₃ ⊗ Z ₃ = Z ₄ ⊗ Z ₄ Z ₁ ⊗ Z ₃ = Z ₁ ⊗ Z ₄ Z ₃ ⊗ Z ₄ [Z ₁] ₍₂₎ = [Z ₃] ₍₂₎ = [Z ₄] ₍₂₎	Γ ₁₅ Γ ₁₅ interdite interdite	Γ ₁ + 2 Γ ₁₂ Γ ₂₅ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ 2 Γ ₁₂	Γ ₂₅ + Γ ₂ Γ ₁₅ ⊗ Γ ₂₅ Γ ₁ ⊗ Γ ₂ + 2 Γ ₁₂ ⊗ Γ ₁₅ Γ ₂

TABLEAU II (suite)

Point	Dénombrement	Polarisation	Combinaisons ou Harmoniques	Activité I. R.	Activité Raman	Autres représentations
Λ	$2\Lambda_1$ $2\Lambda_3$	$LA(\Lambda); LO(\Lambda)$ $TA(\Lambda); TO(\Lambda)$	$TA \otimes TO$ $TA \otimes LA = TA \otimes LO =$ $LA \otimes TO = TO \otimes LO$ $LA \otimes LO$ $2TA = 2TO$ $2LA = 2LO$	$2\Gamma_{15}$ Γ_{15} Γ_{15} interdite interdite	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{25}$ $\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{25}$	$\Gamma_2 \oplus 2\Gamma_{15} \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{25}$ $\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ Γ_2 $\Gamma_{15} \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_{25}$
Δ	$2\Delta_1$ $2\Delta_5$	$LA(\Delta); LO(\Delta)$ $TA(\Delta); TO(\Delta)$	$TA \otimes TO$ $TA \otimes LA = TA \otimes LO =$ $LA \otimes TO = TO \otimes LO$ $LA \otimes LO$ $2TA = 2TO$ $2LA = 2LO$	Γ_{15} Γ_{15} Γ_{15} interdite interdite	$\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ Γ_{25} $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$ $\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_2 \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$
W	$2W_3$ W_1 W_2	dégén.; $u_z = 0$ $u_z: T$ $u_z: T$	$W_1 \otimes W_2$ $W_1 \otimes W_3 = W_2 \otimes W_3$ $W_3 \otimes W_3$ $[W_1]_2 = [W_2]_2$ $[W_3]_2$	Γ_{15} Γ_{15} Γ_{15} interdite interdite	Γ_{12} Γ_{25} $\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$ $\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$	Γ_2 $\Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_2 \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_2 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_{12}$
L	L_3 L_1 L_3 L_2	$TA(L)$ $LA(L)$ $TO(L)$ $LO(L)$	$TA \otimes LA = TO \otimes LO$ $TA \otimes TO$ $TA \otimes LO = LA \otimes TO$ $LA \otimes LO$ $2LA = 2LO$ $2TA = 2TO$	interdite $2\Gamma_{15}$ Γ_{15} Γ_{15} interdite interdite	$\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ interdite interdite interdite $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{25}$	Γ_{15} $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_{12} \oplus 2\Gamma_{25}$ $\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ Γ_2 Γ_{15}
X	$2X'_4$ $2X'_5$	$LA(X); LO(X)$ $TA(X); TO(X)$	$TA \otimes TO$ $TA \otimes LA = TA \otimes LO =$ $LA \otimes TO = TO \otimes LO$ $LA \otimes LO$ $2TA = 2TO$ $2LA = 2LO$	interdite interdite interdite interdite interdite	$\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ Γ_{25} $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$ $\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_{15}$ Γ_{15} Γ_2
Γ	Γ_{15} Γ_{15}	$F(A); v=0$ $LO(\Gamma)$ $TO(\Gamma)$	LO $TO(\tilde{q} \sim 0)$	interdite Γ_{15}	interdite interdite	

On a donc pour cette transition

$$\Gamma_f \times \Gamma_4^- \times \Gamma_i = \Gamma_4^- + \Gamma_5^- \quad (2)$$

Les symétries des modes de vibration aux points critiques sont données pour la magnésie par le tableau III. On peut en déduire à l'aide des tables de réduction données par Loudon (57) les symétries des modes de vibration qui participent au spectre vibronique : tous les modes de vibration correspondant à des points de symétrie de la zone de Brillouin sont actifs, à l'exception des modes LA (L) et TO (L).

3 - Influence de la polarisation de la lumière

L'intensité du rayonnement diffusé par effet Raman dépend en général de l'orientation du cristal et de la polarisation de la lumière incidente. On peut donc déduire de ses variations des renseignements sur la symétrie des vibrations du réseau qui participent à la diffusion Raman.

On définit le facteur de dépolarisation ρ comme le rapport des intensités diffusées parallèlement et perpendiculairement au plan de diffusion.

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (3).$$

Expérimentalement, on détermine le facteur de dépolari-
sation en analysant la lumière diffusée suivant deux directions
perpendiculaires.

On peut calculer les valeurs théoriques de ρ à partir
des relations (IV - 16) et (IV - 27).

Dans le cas des cristaux cubiques, Couture et Mathieu
ont montré (59) qu'on pouvait obtenir toutes les informations
nécessaires à l'identification des types de symétrie des
bandes Raman du premier ordre en taillant les cristaux sous
forme de parallélépipèdes d'arêtes parallèles aux directions
(110), ($\bar{1}10$), (001) .

Les tenseurs de polarisabilité correspondant à cette
orientation se déduisent des termes du tableau I (groupe O_h)
par une rotation de 45° autour de OZ. Ils sont donnés par le
tableau IV. Le tableau des intensités prend alors la forme

$$\begin{vmatrix} a^2 + b^2 + d^2 & 3b^2 & d^2 \\ 3b^2 & a^2 + b^2 + d^2 & d^2 \\ d^2 & d^2 & a^2 + 4b^2 \end{vmatrix}$$

On voit sur ce tableau qu'on peut déterminer tous les
éléments des tenseurs de polarisabilité en étudiant seulement
trois spectres Raman.

Ces résultats sont encore valables pour la diffusion
Raman du deuxième ordre puisque les tenseurs du tableau IV

T A B L E A U III

Symétrie des modes de vibration de MgO	
Γ	Γ_4^- (A)
X	$2 \times \Gamma_4^-$ (LA, LO) + $2 \times \Gamma_5^-$ (TA, TO)
L	L_1^+ (LA) + L_3^+ (TO) + L_2^- (LO) + L_3^- (TA)
W	$W_1 + W_2 + 2 W_3$

T A B L E A U IV

Tenseurs Raman des cristaux cubiques orientés selon $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[001]$					
$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & -b\sqrt{3} & 0 \\ -b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & -\frac{d}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{d}{\sqrt{2}} \\ -\frac{d}{\sqrt{2}} & \frac{d}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{d}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{d}{\sqrt{2}} \\ \frac{d}{\sqrt{2}} & \frac{d}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
Γ_1^+	Γ_3^+	Γ_3^+	Γ_5^+	Γ_5^+	Γ_5^+

conservent la même forme pour les processus d'ordre supérieur.

Les notations imaginées par Porto (60) permettent de représenter commodément le type de symétrie d'une vibration : les polarisations des faisceaux incident et diffusé et les orientations du cristal sont spécifiées à l'aide de symboles du type $\alpha(\beta\gamma)^2$ où $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ (axes cristallographiques), désignent respectivement les directions d'incidence et de diffusion et $\beta, \gamma = x, y, z$ les directions de polarisation des faisceaux incident et diffusé; les quantités entre crochets représentent alors les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé dont on mesure les carrés. Connaissant la forme de ces tenseurs (37), (54) on en déduit aisément le type de symétrie de la vibration correspondante.

4 - Effets de la température

Les intensités des bandes d'absorption infrarouge ou des bandes Raman dépendent de la température. Les fréquences Raman et infrarouges et la largeur des bandes varient aussi avec la température. La mesure de ces changements de fréquence et la variation de l'intensité des bandes sont souvent utiles pour l'identification des phonons qui participent à un processus d'ordre supérieur. On peut considérer que les états vibratoires d'un cristal sont représentés par un ensemble d'oscillateurs harmoniques. La création ou la destruction d'un phonon dans un tel cristal correspond à une variation du nombre quantique de vibration $(n_q + \frac{1}{2}) h\nu$.

L'opérateur création a^+ fait passer le cristal de l'état n_q à l'état $n_q + 1$, tandis que l'opérateur destruction a_q l'amène de l'état n_q à l'état $n_q - 1$. L'application de ces opérateurs à la fonction d'onde du cristal (n_q) permet de calculer les facteurs traduisant l'influence de la température sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge ou de diffusion Raman. Ils sont donnés dans le tableau V pour les diverses combinaisons possibles de phonons. Dans ce tableau n_j désigne le nombre moyen de phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$ occupant un niveau d'énergie $\hbar \omega_j$:

T A B L E A U V

Fréquences	Infrarouge	D i f f u s i o n R a m a n	
		Stokes	Antistokes
ν_j		$1 + \overline{n_j}$	$\overline{n_j}$
$2\nu_j$	$1 + 2\overline{n_j}$	$1 + 2\overline{n_j} + \overline{n_j}^2$	$\overline{n_j}^2$
$\nu_j + \nu_{j'}$	$1 + \overline{n_j} + \overline{n_{j'}}$	$1 + \overline{n_j} + \overline{n_{j'}} + \overline{n_j}\overline{n_{j'}}$	$\overline{n_j}\overline{n_{j'}}$
$\nu_j - \nu_{j'}$	$\overline{n_j} - \overline{n_{j'}}$	$\overline{n_j}\overline{n_{j'}} + \overline{n_{j'}}$	$\overline{n_j}\overline{n_{j'}} + \overline{n_j}$

TABLEAU I

Symétrie des vibrations actives et tenseurs Raman des cristaux appartenant aux groupes C_{6v} et O_h

C_{6v}	$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
	$\Gamma_1(z)$	$\Gamma_5(y)$	$\Gamma_5(-x)$	Γ_6	Γ_6

O_h	$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
	Γ_1^+	Γ_3^+	Γ_3^+	Γ_5^+	Γ_5^+	Γ_5^+

Les lettres entre parenthèses après les représentations irréductibles du groupe C_{6v} donnent la direction de polarisation des vibrations actives en infrarouge.

Les éléments des tenseurs représentés ci-dessus correspondent aux éléments $\alpha_{\sigma\rho}$ du chapitre IV.

VI.- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - La diffusion Raman

On ne peut obtenir expérimentalement que les intensités diffusées qui sont proportionnelles à une combinaison linéaire des carrés des éléments des tenseurs Raman. Pour analyser complètement un spectre Raman, il faut pouvoir rattacher chacune des bandes ou singularités observées à un mode d'oscillation du réseau cristallin. L'effet Raman étant anisotrope dans tous les cristaux (59), on obtiendra des informations sur la symétrie des vibrations du réseau cristallin en faisant varier l'orientation du cristal et la polarisation des faisceaux incident et diffusé.

Pour que la biréfringence ne modifie pas ces polarisations il faut que les vecteurs champ électrique des ondes incidente et diffusée soient parallèles aux axes principaux de l'ellipsoïde des indices. Expérimentalement, il est commode de prendre des directions d'incidence et de diffusion fixes et rectangulaires et de faire coïncider successivement les axes principaux du cristal avec ces directions.

Nous avons utilisé diverses radiations excitatrices : la raie $6\,328\,\text{\AA}$ émise par un laser à Hélium-Néon d'une puissance d'environ 80 m W et les raies $4\,880\,\text{\AA}$ et $5\,145\,\text{\AA}$ fournies par un laser à argon ionisé délivrant une puissance d'environ 800 m W sur chacune de ces radiations.

Dans tous les cas on règle la polarisation du faisceau incident à l'aide d'une lame demi-onde appropriée, placée entre le laser et le cristal. Une lentille permet de concentrer le faisceau laser dans le cristal, parallèlement à la fente du spectrographe. Le volume diffusant ainsi défini est projeté à l'aide d'une lentille sur la fente d'entrée du spectrographe.

La technique d'analyse du faisceau diffusé est différente selon que l'enregistrement du spectre est fait photographiquement ou photoélectriquement.

Dans le premier cas, on sépare la composante verticale de la composante horizontale de la lumière diffusée à l'aide d'un prisme de Wollaston, et les deux spectres sont enregistrés simultanément.

Lorsqu'on procède à une détection photoélectrique, il faut faire deux enregistrements successifs coorespondant à deux orientations perpendiculaires de l'analyseur.

Si l'on veut comparer les spectres obtenus pour deux directions d'analyse différentes il faut prendre quelques précautions car les prismes ou les réseaux transmettent ou réfléchissent inégalement les radiations polarisées différemment. Dans le cas de l'enregistrement photographique, on corrige cet effet en plaçant une bilame demi-onde contre la fente d'entrée du spectrographe (79). Lorsqu'on utilise un spectromètre, on place une lame demi-onde avant (ou après)

l'analyseur de façon à faire tourner le plan de la vibration à analyser (ou analysée). Ainsi les vibrations obtenues pour diverses directions d'analyse pénètrent dans le spectromètre avec la même direction.

Les spectres excités par la radiation $6\,328\,\text{\AA}$ ont été enregistrés photographiquement sur des plaques Kodak 103aF à l'aide d'un spectrographe à trois prismes donnant une dispersion linéaire d'environ $100\,\text{cm}^{-1}$ par millimètre dans le rouge. Un film absorbant placé à l'endroit du porte-plaque où se forme l'image de la raie excitatrice permet d'atténuer l'intensité de cette dernière.

Les bandes Raman ont été repérées par interpolation linéaire entre deux raies du spectre d'émission du néon. Dans le cas de l'oxyde de béryllium, la durée des poses a varié entre 24 et 60 heures. Le montage utilisé est schématisé sur la figure 16.

Par la suite nous avons enregistré les spectres de diffusion Raman à l'aide d'un monochromateur double à réseaux couplés. Une fente intermédiaire permet dans ce montage de réduire considérablement le taux de lumière parasite. Les réseaux de 90mm de côté sont " blazés " à $7\,500\,\text{\AA}$ et comportent 1 200 traits au millimètre. La détection s'effectue au moyen d'un photomultiplicateur équipé d'un dispositif de striction magnétique et suivi d'un amplificateur à courant continu.

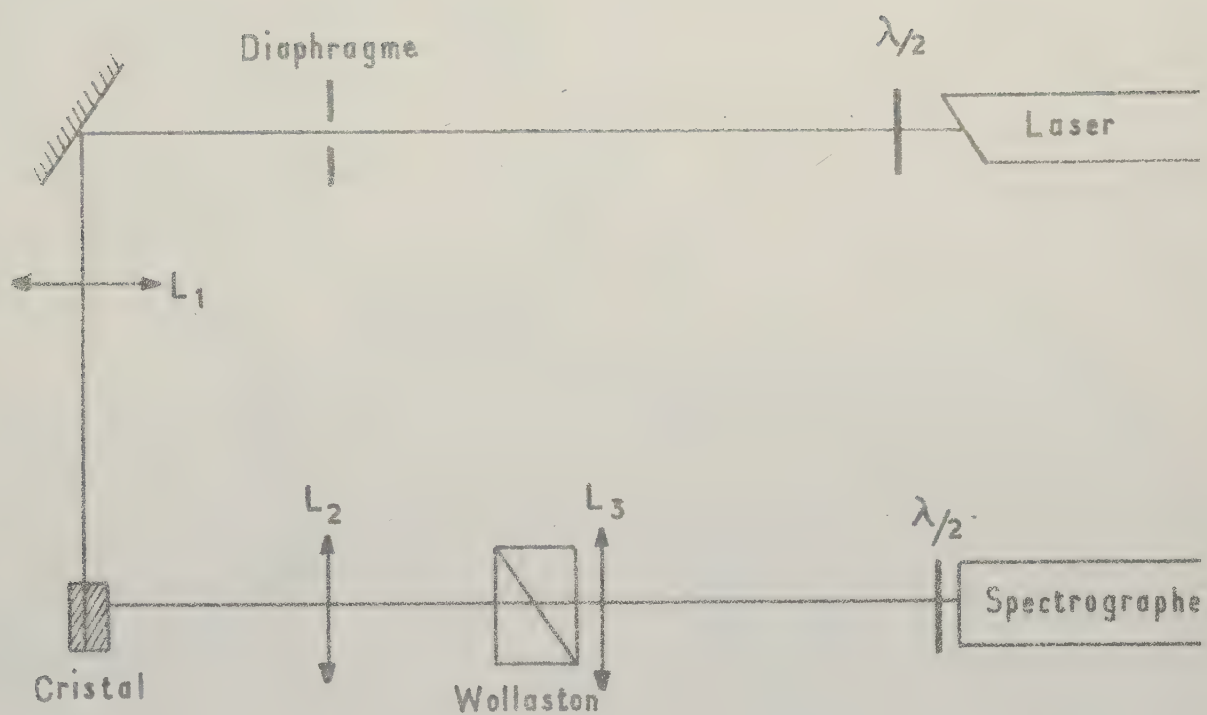


Fig. 16.— Dispositif pour enregistrement photographique

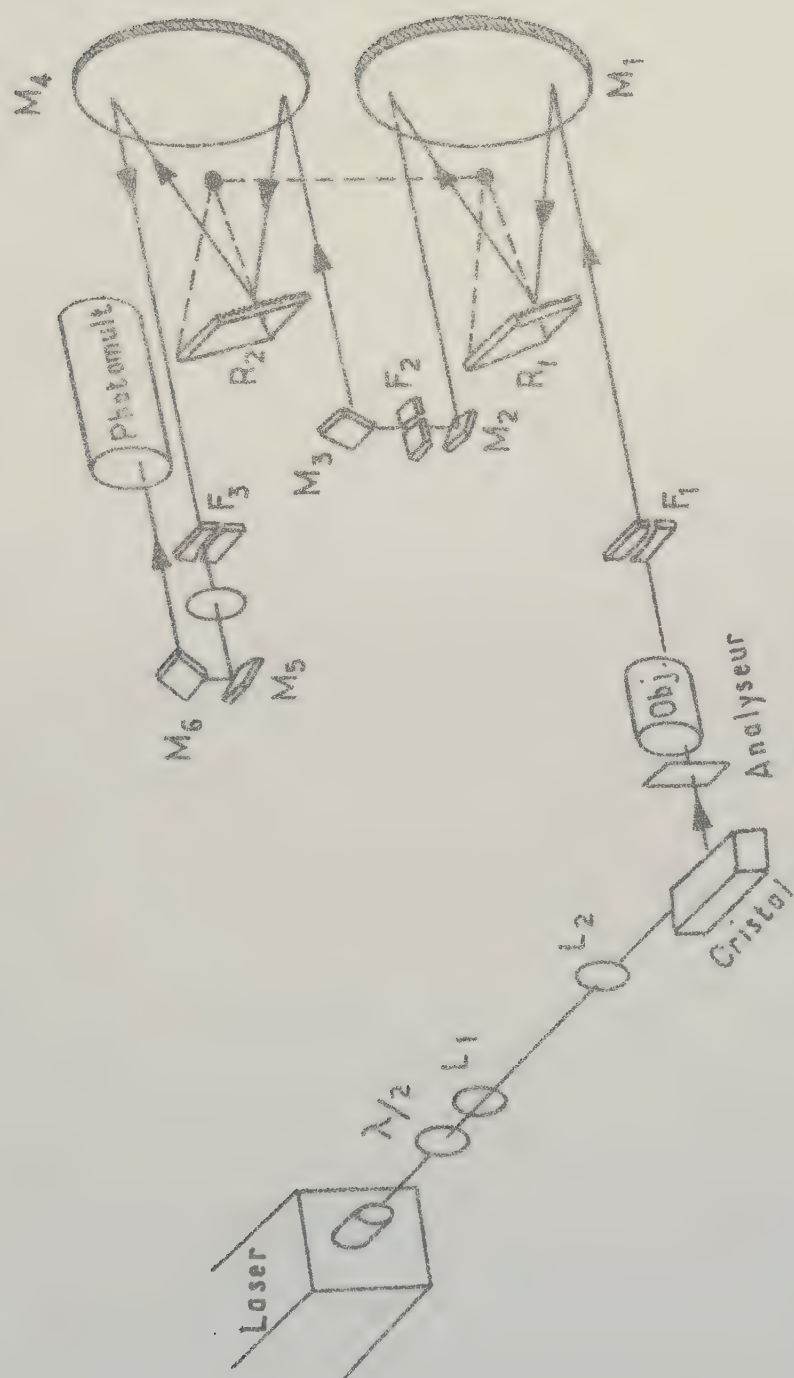


Fig. 17

Le schéma du montage est donné sur la figure 17.

2 - Les spectres infrarouges

Ils ont été enregistrés à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer, 21, 221 et 225.

VII.- SPECTRES DE VIBRATION DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

L'oxyde de béryllium est le plus léger des composés de la série II - VI. Il possède une conductibilité thermique très grande (62) et une conductibilité électrique très faible (63). Son utilisation comme ralentisseur dans les réacteurs nucléaires lui a valu de faire l'objet de nombreuses études (64). Ses constantes piézoélectriques, diélectriques et pyroélectriques ont été mesurées par divers auteurs (65), (66). Sa compressibilité et ses constantes élastiques ont été déterminées par C.F CLINE et ses collaborateurs (67), (68).

Du point de vue théorique, les courbes de dispersion de l'oxyde de béryllium ont été calculées par Young (69) en utilisant un modèle à ions rigides, et tout récemment par Nusimovici (27) à partir d'un modèle de forces de valence. Ce dernier modèle donne des courbes de dispersion en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par diffusion inélastique de neutrons (70), (71). Quelques mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées par Durig, Lord, Gardner et Johnston (72) d'une part et par R. Morrow (73) d'autre part.

Le spectre Raman de l'oxyde de béryllium a été étudié simultanément par Loh (74) et par Mon (75).

1 - Structure de l'oxyde de Béryllium

L'oxyde de béryllium donne des monocristaux dont le groupe d'espace est C_{6v}^4 ($P 6_3 m c$) et sa maille primitive contient deux unités formulaires (76). La structure, du type wurtzite est presque parfaite puisque le rapport des paramètres de son réseau ($|a_1| = |a_2| = a$, $|a_3| = c$) $\frac{c}{a} = \frac{4,377}{2,698} = 1,62$ est très voisin de la valeur théorique $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$

On peut considérer que cette structure est formée par quatre réseaux de Bravais hexagonaux, s'interpénétrant, ou par deux réseaux hexagonaux compacts s'interpénétrant. La quantité $u = \frac{3}{8}c$ représente le déplacement parallèle à $\vec{a}_3$ du réseau hexagonal compact formé par les cations par rapport au réseau hexagonal compact constitué par les anions.

Les réseaux de Bravais composants sont définis par les trois vecteurs

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{t}_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{a}{2} \vec{j} \\ \vec{t}_2 = a \vec{j} \\ \vec{t}_3 = c \vec{k} \end{array} \right. \quad (1)$$

où i , j , k représentent les vecteurs unitaires des axes Ox , Oy , Oz .

On passe d'un anion à l'autre (ou d'un cation à l'autre) par une translation

$$\vec{r} = \frac{a\sqrt{3}}{3} \vec{i} + \frac{c}{2} \vec{k} \quad (2)$$

La figure (18) met en évidence les symétries du sous réseau des anions (ou des cations) et la figure (19) donne la disposition générale des ions dans le réseau du type wurtzite.

2 - Prévisions théoriques

La maille-unité contenant quatre atomes, le spectre de vibration doit se composer de 12 branches (9 optiques et 3 acoustiques). Au centre Γ de la zone de Brillouin, les modes de vibration se classent suivant leur symétrie en

$$1 A_1 + 1 E_1 + 2 E_2 + 2 B_1$$

Les vibrations du type A_1 et E_1 sont actives à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge, alors que les vibrations du type E_2 ne sont actives qu'en diffusion. Les vibrations B_1 sont inactives.

Lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ du phonon diffusant est petit, mais non nul, le classement des modes polaires (A_1 , E_1) doit être modifié pour tenir compte de l'effet des forces coulombiennes qui causent des cessations de



Fig. 18 Les systèmes de l'oxyde de Beryllium

○ $z = 0$ atome de Beryllium

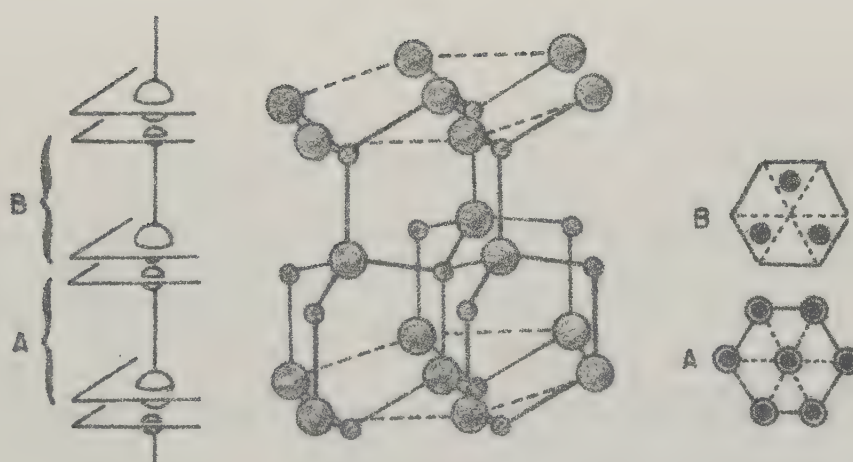
● $z = \frac{c}{2}$ atome d'Oxygène

— plan de symétrie

--- plan de glissement

Figure 19

Disposition des ions dans un cristal
d'oxyde de Beryllium



Les petites sphères représentent les ions Be.
les grandes représentent les ions O.

La figure montre également la disposition
alternée des plans perpendiculaires à l'axe
du cristal.

dégénérescence et des variations de fréquence suivant l'orientation du vecteur d'onde $\vec{q}$ (38), (37). Lorsque $\vec{q}$ est parallèle à l'axe sénnaire z du cristal on doit observer en diffusion Raman une vibration longitudinale A_1 simple, de fréquence $\nu_{TO}^{//}$ et une vibration E_1 doublement dégénérée de fréquence $\nu_{TO}^{\perp}$. Lorsque $\vec{q}$ est situé dans un plan perpendiculaire à Z, le mode A_1 est transversal et a la fréquence $\nu_{TO}^{//}$ le mode E_1 se dédouble en un mode transversal qui conserve la fréquence $\nu_{TO}^{\perp}$ et un mode longitudinal de fréquence $\nu_{TO}^{\perp}$.

Les fréquences $\nu_{TO}^{//}$ et $\nu_{TO}^{//}$ d'un mode A_1 satisfont à la relation de Lyddane - Sach et Teller (77). Il en est de même pour les fréquences $\nu_{TO}^{\perp}$ et $\nu_{TO}^{\perp}$ d'un mode E_1 . De plus, à cause de l'anisotropie des forces à court rayon d'action, les phonons transversaux A_1 ont une fréquence $\nu_{TO}^{//}$ différente de la fréquence $\nu_{TO}^{\perp}$ d'un phonon transversal E_1 .

Pour un cristal dans lequel l'effet des forces coulombiennes l'emporte sur l'effet dû à l'anisotropie des forces à court rayon d'action, on prévoit (voir chapitre IV) des variations de fréquence de la forme

$$\nu_{TO}^2 = \left(\nu_{TO}^{//} \right)^2 \sin^2 \theta + \left(\nu_{TO}^{\perp} \right)^2 \cos^2 \theta \quad (3)$$

pour le mode " quasi-transversal " et

$$v_{Lo}^2 = \left(v_{Lo}'' \right)^2 \cos^2 \theta + \left(v_{Lo}^\perp \right)^2 \sin^2 \theta \quad (4)$$

pour le mode " quasi-longitudinal "

Nous rappelons que dans ces formules θ est l'angle que fait le vecteur d'onde $\vec{q}$ avec l'axe sénaire z . Ces modes sont des mélanges des modes A_1 et E_1 . Nous allons calculer la forme des tenseurs Raman qui leur correspondent.

2 - 1 - Calcul des tenseurs Raman relatifs aux modes A_1 et E_1

Les tenseurs correspondant aux modes A_1 et E_1 purs ont la forme

$$\begin{array}{c} A_1 (z) \\ (\Gamma_1) \end{array} \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{array}{c} E_1 (y) \\ (\Gamma_5) \end{array} \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ 0 & \varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{array}{c} E_1 (-x) \\ (\Gamma_5) \end{array} \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (7)$$

où $|\varepsilon_{yz}| = |\varepsilon_{xz}|$.

Ces vibrations créent un moment dipolaire dans la maille et, suivant la technique employée lorsqu'il y a cessation de dégénérescence (78), on convient de représenter chaque coordonnée normale par un vecteur-unité ayant la direction du moment dipolaire correspondant. Les coordonnées normales q' , q'' , q''' seront donc représentées par des vecteurs unitaires ayant respectivement les directions des axes z , y et $-x$.

Les trois tenseurs précédents correspondent donc à $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'}\right)_0$, $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q''}\right)_0$ et $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''}\right)_0$.

On sait que la détermination des coordonnées normales q' , q'' , q''' n'est pas unique. On peut donc les remplacer par un système de coordonnées trirectangulaires q_l , q_{t1} , q_{t2} telles que $\vec{q}_l \parallel \vec{q}$ (vecteur d'onde du phonon diffusant), $(\vec{q}_{t1} \perp \vec{q}_{t2}) \perp \vec{q}$. Entre les deux systèmes de coordonnées on a les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{q}' = a_{11} \vec{q}_l + a_{12} \vec{q}_{t1} + a_{13} \vec{q}_{t2} \\ \vec{q}'' = a_{12} \vec{q}_l + a_{22} \vec{q}_{t1} + a_{23} \vec{q}_{t2} \\ \vec{q}''' = a_{31} \vec{q}_l + a_{32} \vec{q}_{t1} + a_{33} \vec{q}_{t2} \end{array} \right. \quad (8)$$

et les relations inverses

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{q}_l = a_{11} \vec{q}' + a_{21} \vec{q}'' + a_{31} \vec{q}''' \\ \vec{q}_{t_1} = a_{12} \vec{q}' + a_{22} \vec{q}'' + a_{32} \vec{q}''' \\ \vec{q}_{t_2} = a_{13} \vec{q}' + a_{23} \vec{q}'' + a_{33} \vec{q}''' \end{array} \right. \quad (9)$$

Dans le système de coordonnées (q' , q'' , q''') le tenseur de polarisabilité dérivé peut s'écrire :

$$[\alpha] = \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} \right)_0 q' + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} \right)_0 q'' + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \right)_0 q''' \quad (10)$$

Il s'écrit dans le système (q_l , q_{t1} , q_{t2})

$$[\alpha] = \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_l} \right)_0 q_l + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}} \right)_0 q_{t_1} + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}} \right)_0 q_{t_2} \quad (11)$$

Ces deux expressions de $[\alpha]$ doivent être équivalentes.

Compte tenu des relations (8), on a

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_l} = a_{11} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} + a_{21} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} + a_{31} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \\ \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}} = a_{12} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} + a_{22} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} + a_{32} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \\ \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}} = a_{13} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} + a_{23} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} + a_{33} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \end{array} \right. \quad (12)$$

Ces expressions nous permettront de distinguer les radiations diffusées par les ondes élastiques longitudinales de celles diffusées par les ondes élastiques transversales.

Le tenseur $\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_l}$ détermine le moment électrique diffusant de l'onde longitudinale tandis que $\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}}$ et $\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}}$ caractérisent les moments électriques des ondes transversales.

Les tableaux d'intensités correspondants sont donnés par

$$\left\{ \begin{array}{l} I_l = \left| \varepsilon_{ij}^2 \right|_l \\ I_{t_1} = \left| \varepsilon_{ij}^2 \right|_{t_1} \\ I_{t_2} = \left| \varepsilon_{ij}^2 \right|_{t_2} \end{array} \right. \quad (13)$$

avec $i, j = x, y, z$.

2 - 2 Description des cas d'observation

Dans ce qui suit $\vec{K}_i$, $\vec{K}_d$ et $\vec{q}$ désignent respectivement les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé et du phonon diffusant, tandis que x, y, z désignent les axes principaux du cristal, tels qu'ils sont définis par Nye (39) - figure 18 -. K_n désigne un axe perpendiculaire à K_i et K_d

Nous examinerons les trois cas suivants, représentés sur la figure (20)

(I)	$x // K_i$	$y // K_d$	$z // K_n$
(II)	$x // K_i$	$z // K_d$	$y // K_n$
(III)	$z // K_i$	$y // K_d$	$x // K_n$

2 - 3 - Calcul des intensités et des facteurs de dépolarisation

Cas I On voit que l'on a

$$\begin{cases} \vec{q}' = \vec{q}_{t2} \\ \vec{q}'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_1 + \vec{q}_{t1}) \\ \vec{q}''' = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_1 - \vec{q}_{t1}) \end{cases} \quad (14)$$

Le tableau des coefficients a_{ij} des formules (9) prend donc la forme

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix} \quad (15)$$

et les formules (12) deviennent alors

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_l} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} - \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix}$$

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} + \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ -\varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix}$$

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}} = \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

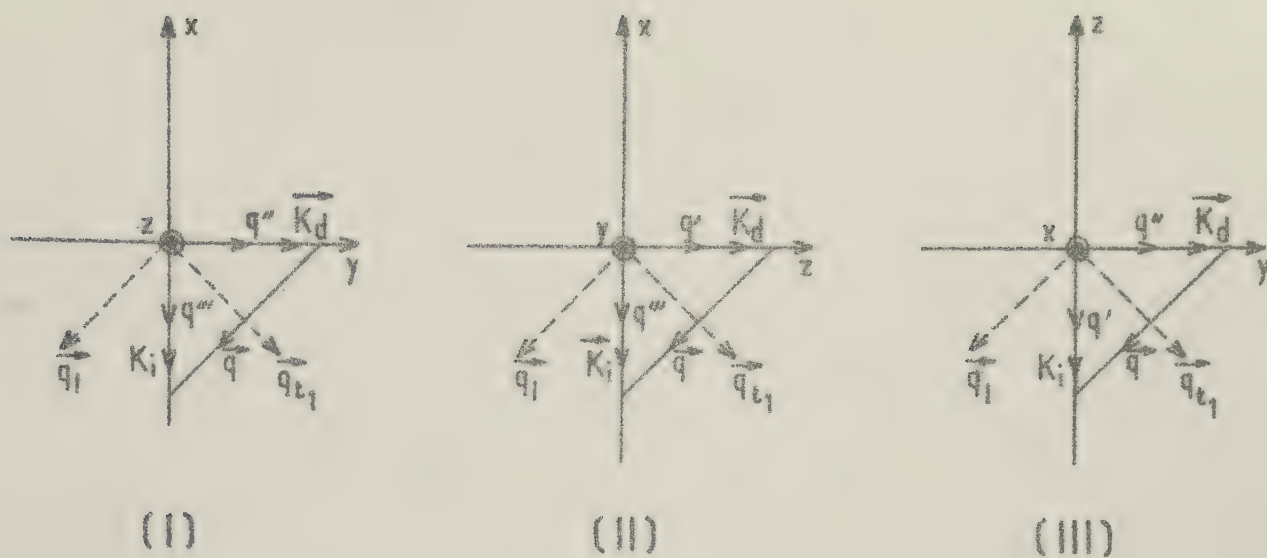


Fig. 20

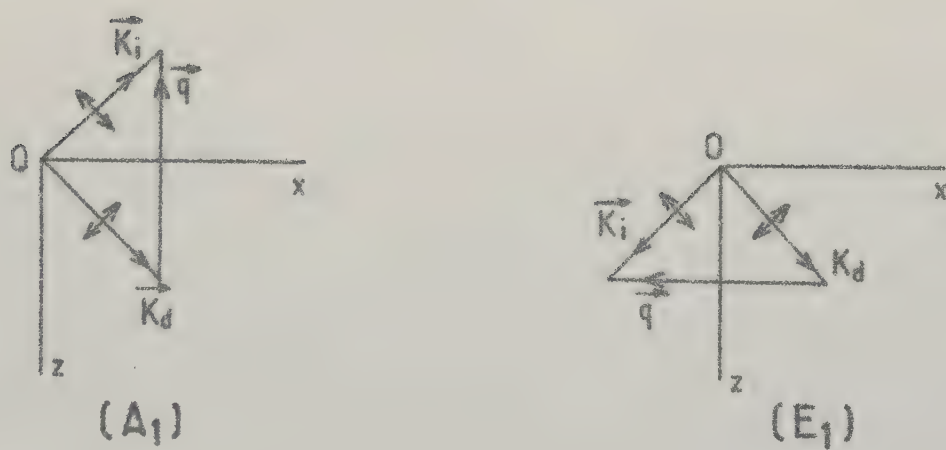


Fig. 21 Orientation du cristal permettant d'observer les modes A₁ et E₁

d'où l'on déduit les tableaux d'intensités

$$\begin{aligned}
 I_{\ell} &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{xz}^2 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz}^2 \\ \varepsilon_{xz}^2 & \varepsilon_{yz}^2 & 0 \end{vmatrix} \\
 I_{t_1} &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{xz}^2 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz}^2 \\ \varepsilon_{xz}^2 & \varepsilon_{yz}^2 & 0 \end{vmatrix} \\
 I_{t_2} &= \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^2 \end{vmatrix}
 \end{aligned} \tag{17}$$

Le faisceau incident peut être polarisé suivant y ou suivant z et le faisceau diffusé peut être analysé parallèlement à x ou à z. Les résultats concernant les intensités et les facteurs de dépolarisation sont résumés, en utilisant les notations de Porto (60), dans le tableau I.

Cas II

On a

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{q}^I &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_{\ell} - \vec{q}_{t_1}) \\ \vec{q}^{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_{\ell} + \vec{q}_{t_1}) \\ \vec{q}^{III} &= \vec{q}_{t_2} \end{aligned} \right. \tag{18}$$

d'où

$$\left| a'_{ir} \right| = \begin{vmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{19}$$

et par suite

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\ell} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} - \frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} \right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ \varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \\ \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} + \frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & -\varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \\ \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}} &= \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ 0 & \varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (20)$$

Le tableau II résume les résultats obtenus pour les intensités et les facteurs de dépolarisation lorsqu'on polarise le faisceau incident selon y ou z et qu'on analyse la lumière diffusée suivant x ou y.

Cas III

On voit que

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{q}' &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_\ell + \vec{q}_{t_1}) \\ \vec{q}'' &= -\vec{q}_{t_2} \\ \vec{q}''' &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}_\ell - \vec{q}_{t_1}) \end{aligned} \right. \quad (21)$$

d'où

$$|a_{ij}| = \begin{vmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} \quad (22)$$

	X (Y X) Y	X (Y Z) Y	X (Z X) Y	X (Z Z) Y
I_1	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{yz}^2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^2$	0
I_{t_1}	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{yz}^2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^2$	0
I_{t_2}	0	0	0	ε_{yz}^2
ρ_1	0		∞	
ρ_{t_1}	0		∞	
ρ_{t_2}	Inactif		0	

T A B L E A U II

	X (Y X) Z	X (Y Y) Z	X (Z X) Z	X (Z Y) Z
I_1	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xx}^2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^2$	0
I_{t_1}	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xx}^2$	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xz}^2$	0
I_{t_2}	0	0	0	ε_{yz}^2
ρ_1	0		∞	
ρ_{t_1}	0		∞	
ρ_{t_2}	Inactif		0	

T A B L E A U III

	Z (X X) Y	Z (X Z) Y	Z (Y X) Y	Z (Y Z) Y
I_1	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xx}^2$	0	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{yz}^2$
I_{t_1}	$\frac{1}{2} \varepsilon_{xx}^2$	0	0	$\frac{1}{2} \varepsilon_{yz}^2$
I_{t_2}	0	ε_{xz}^2	0	0
ρ_1	0		∞	
ρ_{t_1}	0		∞	
ρ_{t_2}	∞		Inactif	

On en déduit

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_l} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} + \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yz} \\ 0 & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_1}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q'} - \frac{\partial[\alpha]}{\partial q'''} \right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & -\varepsilon_{yz} \\ 0 & -\varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad (23)$$

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_{t_2}} = -\frac{\partial[\alpha]}{\partial q''} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{xz} & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

et le tableau III résume les résultats obtenus lorsqu'on polarise la lumière incidente suivant x ou y et qu'on analyse le faisceau diffusé suivant x et z.

3 - Résultats expérimentaux et interprétation

3 - 1 - Absorption infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec des lames taillées parallèlement à l'axe sénnaire, et ayant des épaisseurs de 0,06mm et de 0,775mm. Nous avons utilisé pour cette étude des spectromètres Perkin-Elmer modèles 21 et 221 équipés de polariseurs à lames de sélénium.

Outre une bande intense à 722 cm^{-1} que nous attribuons au mode transversal E_1 , on observe de nombreuses bandes de faible intensité, attribuables à des combinaisons ou des harmoniques. La figure 22 représente ces spectres. Les résultats sont résumés

3 - 2 - La diffusion Raman

Les cristaux utilisés pour l'étude de la diffusion Raman ont été taillés de deux façons différentes par Mesdames Lenain et Vernazza (Atelier d'optique du D.R.P)

- 1°) En forme de parallélépipède de dimensions approximatives 1,5 X 3 X 3mm, d'arêtes parallèles aux axes principaux du cristal tels qu'ils sont définis par Nye (39) (figure 18),
- 2°) Avec deux faces parallèles à 45° des axes principaux X et Z. Cette dernière taille permet d'orienter le vecteur d'onde $\vec{q}$ suivant OZ ou OX tout en conservant des directions d'éclairement et de diffusion rectangulaires. Si, dans ce cas on polarise le faisceau incident parallèlement au plan XZ et si on analyse le faisceau diffusé suivant une direction parallèle au plan XZ, on observe la vibration longitudinale de type E_1 lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ du phonon diffusant est parallèle à OX et la vibration longitudinale de type A_1 lorsque $\vec{q}$ est parallèle à OZ (figure 21).

Dans tous les cas le faisceau laser n'effectue qu'un seul passage à travers le cristal de sorte que le vecteur d'onde $\vec{q}$ est parfaitement défini.

Les raies observées sont indiquées dans les tableaux V et VI. Les figures 23 représentent quelques uns de ces spectres.

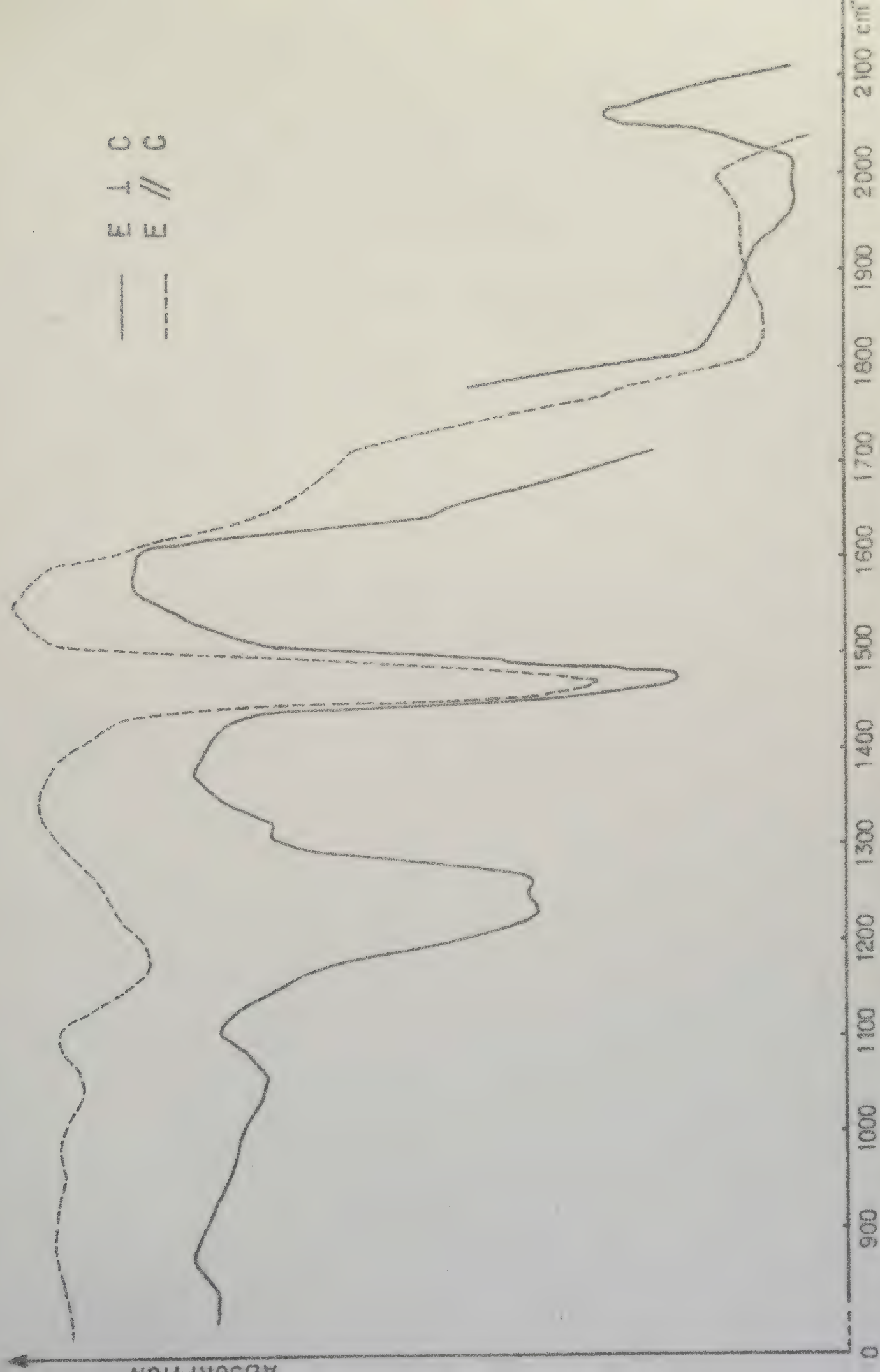


Fig. 22. Spectra d'absorption infrarouge de B.O.

T A B L E A U IV

Bandes d'absorption infrarouge observées pour deux orientations du vecteur champ électrique.

E Z (cm⁻¹)	E Z (cm⁻¹)
—	2 215
—	2 065
2 000	—
—	1 575
1 550	—
—	1 375
1 350	—
1 100	1 100
—	875
—	722

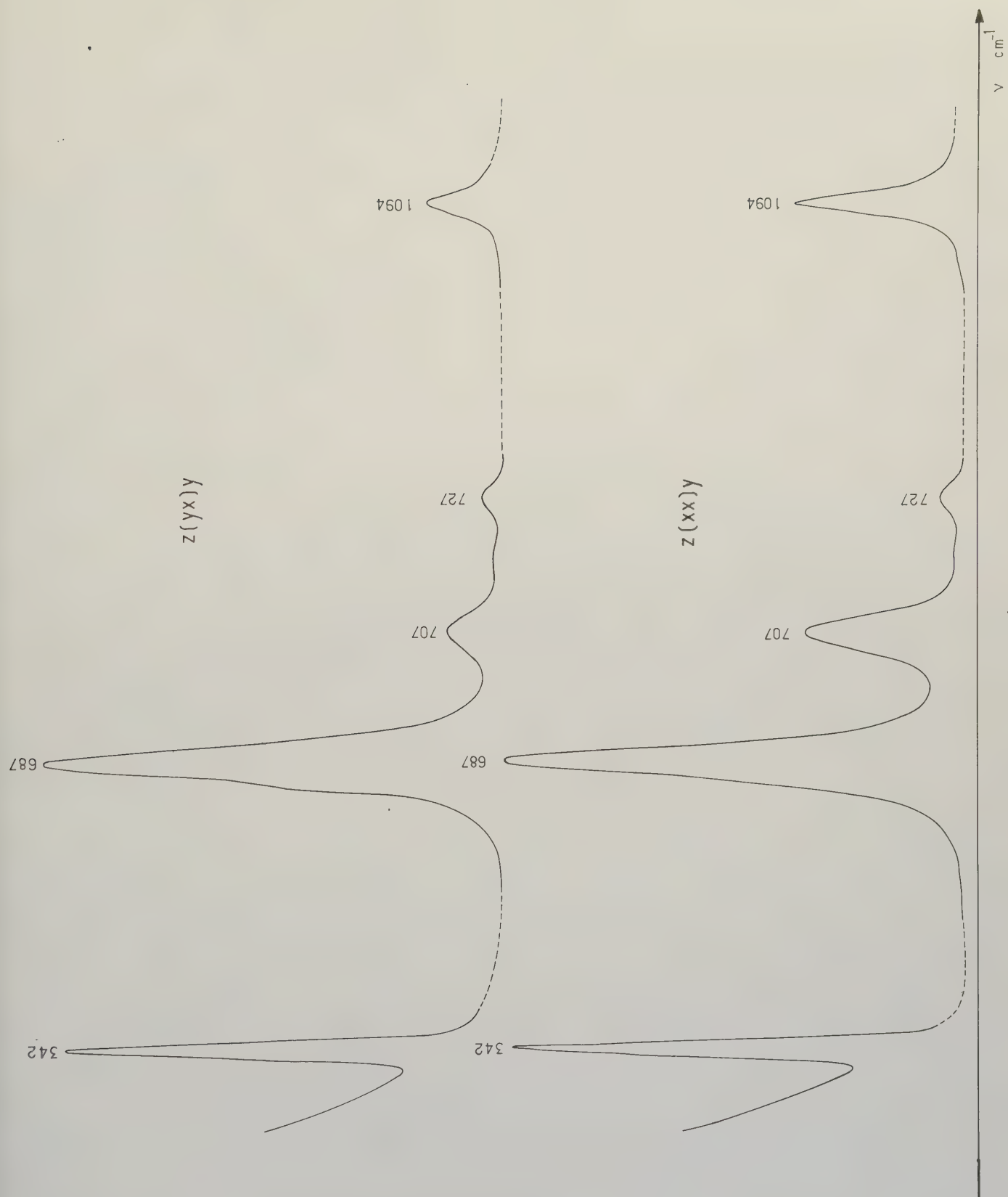


FIGURE 23 (a)

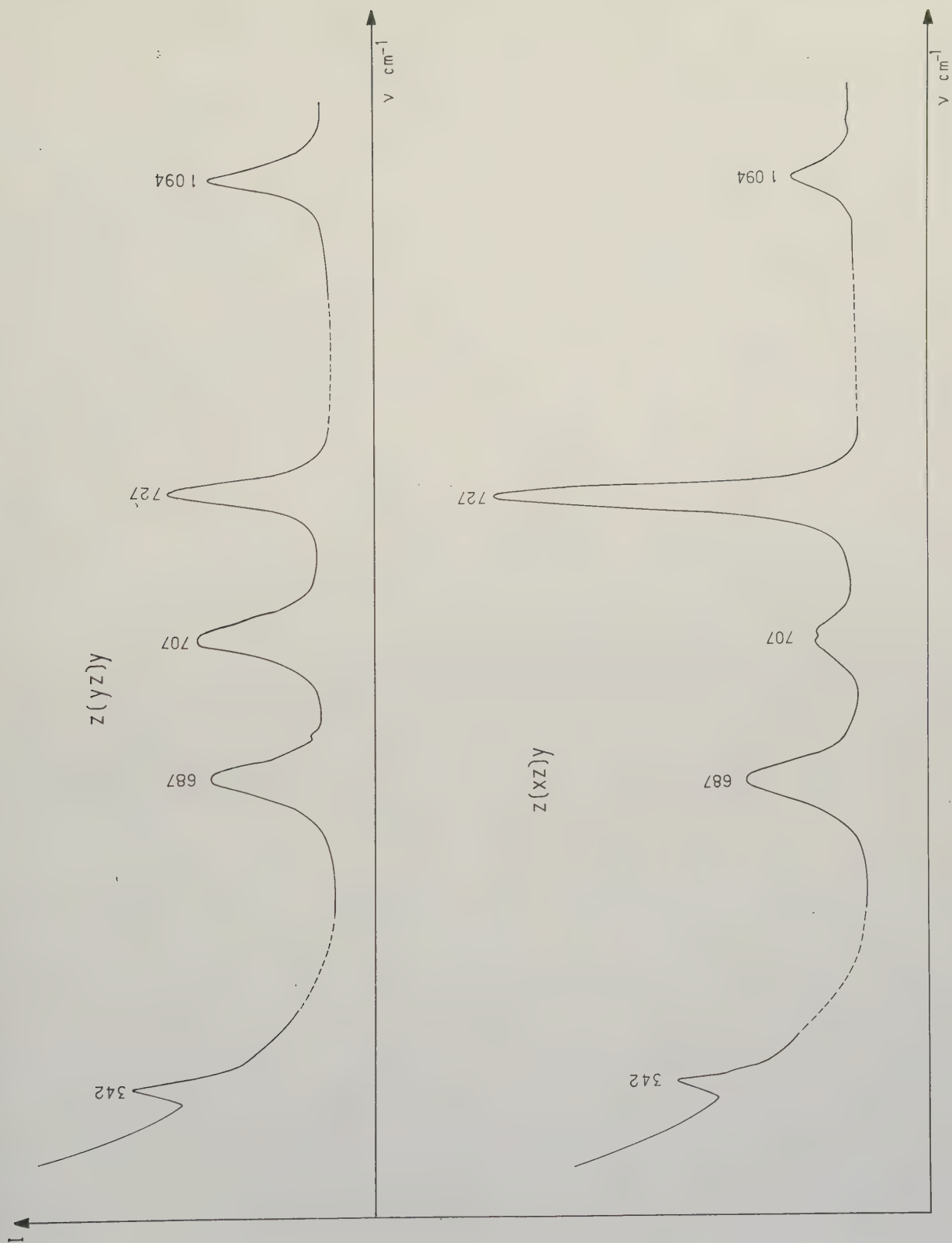


FIGURE 23 (b)

T A B L E A U V

X (YX) Y E ₂		342	682		688				
X (YZ) Y E ₁ (Y)	LO, TO ₁		681		688		729		1 102
X (ZX) Y E ₁ (-X)	LO, TO ₁		681		688		728		1 102
X (ZZ) Y A ₁ (Z)	TO ₂		681				729	1 095	
X (YX) Z E ₂		340		685					
X (YY) Z A ₁ +E ₂	LO, TO ₁	340		685					
X (ZY) Z E ₁ (Y)	TO ₂			685		705	725		
X (ZX) Z E ₁ (-X)	LO, TO ₁			685		705	725	1 094	
Z (XZ) Y E ₁ (-X)	TO ₂				688	707	727	1 094	
Z (XX) Y A ₁ +E ₂	LO, TO ₁	342			687	707	727	1 094	
Z (YX) Y E ₂		342			687	707	727		
Z (YZ) Y E ₁ (Y)	LO, TO ₁				687	707	727	1 094	

Dans ce tableau, la première colonne donne la composante mesurée du tenseur Raman, ainsi que les directions d'incidence et de diffusion, suivant les notations de Porto (60) ; la deuxième colonne désigne le type de symétrie du phonon prévu par la théorie des groupes et la troisième colonne indique la décomposition des modes prévue par la théorie de Poulet (38).

T A B L E A U V I

q OX (cm ⁻¹)	q OZ (cm ⁻¹)
685 A ₁ (TO)	342 E ₂
688 E ₂	688 E ₂
1 087 E ₁ (LO)	726 E ₁ (TO)
	1 104 A ₁ (LO)

Fréquences mesurées pour un cristal ayant deux faces parallèles à 45° des axes principaux X et Z.

Dans les deux orientations considérées, le faisceau incident est polarisé parallèlement au plan XZ et le faisceau diffusé est analysé parallèlement au plan XZ.

Outre les raies qui sont en général fixes, on observe des bandes larges présentant une structure et que l'on peut vraisemblablement attribuer à des combinaisons de deux phonons.

Lorsqu'on abaisse la température du cristal les raies s'affinent et leurs fréquences Raman augmentent de 3 cm^{-1} lorsqu'on passe de 296° K à 83° K . La figure 23 (c) représente les spectres obtenus pour ces températures lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ du phonon diffusant est parallèle à l'axe sénnaire du cristal.

3 - 3 Interprétation des résultats

La bande intense observée en absorption infrarouge à 722 cm^{-1} doit être attribuée au mode transversal E_1 ainsi que le confirme l'analyse du spectre de reflexion infrarouge effectuée par Loh (74). Les autres bandes sont dues à des processus faisant intervenir plusieurs phonons dont les vecteurs d'onde ont une somme nulle.

L'examen des tableaux V et VI conduit à proposer les attributions suivantes :

342	E_2	726	E_1	(TO)
685	A_1	1 087	E_1	(LO)
688	E_2	1 104	A_1	(LO)

Les raies Raman du type $A_1 + E_1$ observées à 705 et $1\,094 \text{ cm}^{-1}$ peuvent respectivement être considérées comme des modes quasi-transversaux et quasi-longitudinaux, les formules (IV - 25) et IV - 26) donnant pour $\theta = 45^\circ$

$$\begin{cases} \nu(\text{TO}) = 706 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{LO}) = 1\,095 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

La relation de L.S.T (77) appliquée successivement aux vibrations de type A_1 et E_1 est vérifiée avec une bonne précision puisque d'une part

$$\frac{\gamma_{L_0}^{\parallel}}{\gamma_{T_0}^{\parallel}} = 1,61$$

et

$$\left(\frac{\varepsilon_0^{\parallel}}{\varepsilon_{\infty}^{\parallel}} \right)^{1/2} = 1,59$$

en prenant
$$\begin{cases} \varepsilon_0^{\parallel} = 7,66 & (65) \\ \varepsilon_{\infty}^{\parallel} = 3,0 & (80) \end{cases}$$

tandis que d'autre part

$$\frac{\gamma_{L_0}^{\perp}}{\gamma_{T_0}^{\perp}} = 1,49$$

et

$$\left(\frac{\varepsilon_0^{\perp}}{\varepsilon_{\infty}^{\perp}} \right)^{1/2} = 1,51$$

avec
$$\begin{cases} \varepsilon_0^{\perp} = 6,87 & (74) \\ \varepsilon_{\infty}^{\perp} = 3,0 & (80) \end{cases}$$

Le spectre Raman du second ordre observé dans la région comprise entre 1 000 et 1 150 cm^{-1} de la raie excitatrice présente de nombreuses singularités de Van Hove.

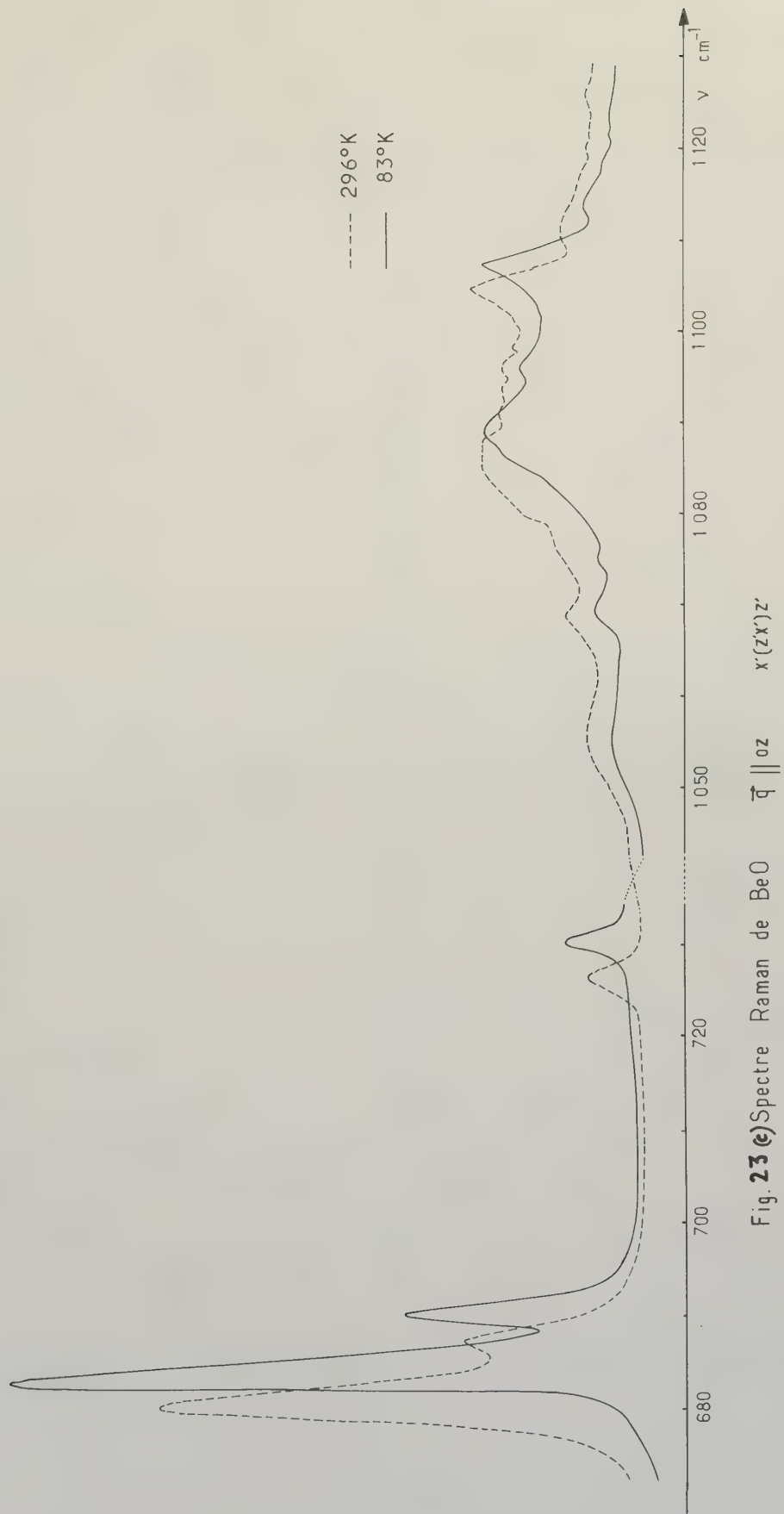


Fig. 23 c) Spectre Raman de BeO

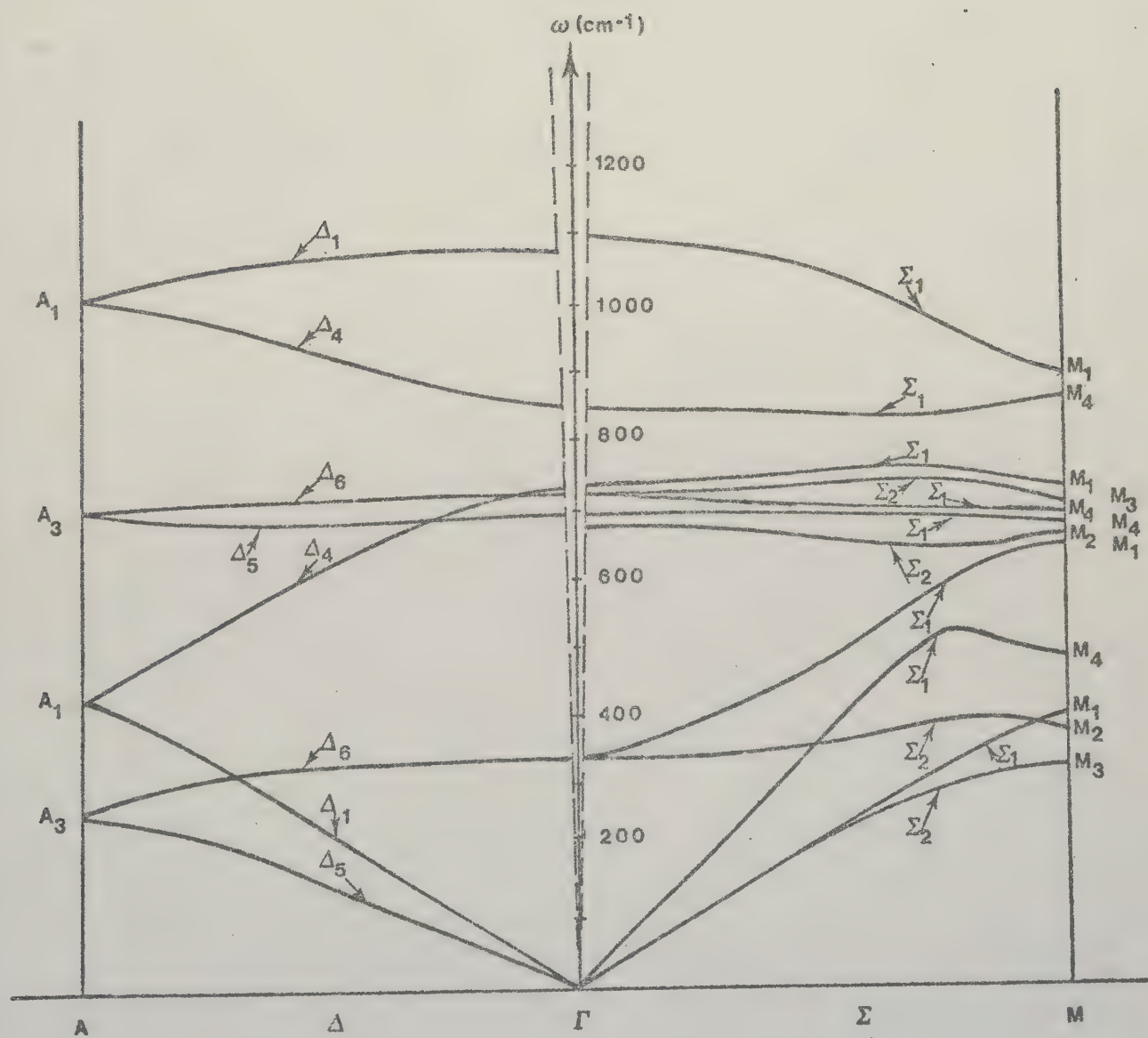


Figure 24 - Courbes de dispersion de l'Oxyde de Béryllium.

T A B L E A U VII

Fréquences mesurées (cm^{-1})	Attributions	Fréquences calculées (cm^{-1})
1 054	$M_1 + M_4$	1 050
1 069	{ $M_1 + M_3$ $M_2 + M_1$	1 063
		1 064
1 072	—	—
1 077	$M_4 + M_1$	1 081
1 078		
1 080		
1 086	$A_1 + A_1$	1 084
1 089	$M_1 + M_1$	1 087
1 100	$M_4 + M_2$	1 099
1 109	—	—
1 112	—	—
1 119	$M_4 + M_4$	1 118

Nous allons essayer d'en donner une interprétation basée sur les courbes de dispersion et les règles de sélection calculées par Nusimovici (27), (56). Dans les cristaux de même structure que la wurtzite, le couplage de deux phonons est permis en diffusion Raman, pour tous les modes de vibration aux points critiques A, M, K de la zone de Brillouin (56).

Les courbes de dispersion de phonon calculées (27) pour les directions (0001) et (0110) sont représentées sur la figure (24).

On en tire pour les modes de vibrations aux points A et M les fréquences suivantes (en cm^{-1}) :

254 (A_3)	309 (M_3)	668 (M_4)
408 (A_1)	359 (M_2)	681 (M_3)
676 (A_3)	382 (M_1)	705 (M_1)
977 (A_1)	463 (M_4)	830 (M_4)
	618 (M_1)	863 (M_1)
	636 (M_2)	
	655 (M_4)	

Les attributions proposées, qui sont forcément incomplètes puisqu'on ne connaît pas les fréquences au point K, sont données par le tableau VII.

VIII.- Spectres de vibration de la magnésie

Dans la série des composés II - VI l'oxyde de magnésium vient tout de suite après l'oxyde de béryllium. Il donne des monocristaux qui appartiennent au groupe d'espace O_h^5 ($F 4/m \bar{3} 2/m$) et sa maille primitive ne contient qu'une seule unité formulaire.

Les deux sous-réseaux constitués par les deux espèces d'ions sont cubiques à faces centrées et le cristal a la même symétrie que le réseau cubique à faces centrées.

Chacun des ions étant situé en un centre de symétrie du réseau, les éléments du tenseur de polarisabilité dérivé sont nuls pour le premier ordre (5), et on ne peut observer en diffusion Raman qu'un spectre du deuxième ordre. En absorption infrarouge du premier ordre, on n'observe qu'une bande correspondant au mode optique transversal de vecteur d'onde $\vec{q} \simeq 0$. On tirera plus d'informations de l'étude des processus d'ordre supérieur qui font intervenir des combinaisons de modes optiques et acoustiques.

1.- Résultats expérimentaux

1 - 1 Absorption infrarouge

De nombreux travaux (références (85) à (90)) ont été consacrés au spectre d'absorption infrarouge de la magnésie, mais la position de la bande fondamentale d'absorption a été l'objet de controverses pendant longtemps. Cela s'explique

par l'apparition dans les spectres d'absorption ou de réflexion de bandes subsidiaires, quelquefois très intenses, correspondant à des combinaisons de plusieurs phonons.

A partir de mesures d'indice de réfraction effectuées par Stephens et Malitson (91), Saksena et Viswanathan (92) ont situé la bande d'absorption fondamentale à 25,1 microns (398 cm^{-1}). Ce résultat a été confirmé ultérieurement (93), (94), (95) par des mesures d'absorption ou de réflexion infrarouge effectuées sur des lames cristallines ayant subi un traitement afin de régénérer l'arrangement cristallin perturbé au voisinage de la surface par le polissage mécanique (95).

Un certain nombre de bandes secondaires observées dans le spectre d'absorption infrarouge peuvent être expliquées par des combinaisons de deux phonons au point L de la zone de Brillouin (96).

En prenant pour fréquence des modes normaux au point L les valeurs $\text{LO} = 684 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LA} = 517 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TO} = 345 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{TA} = 298 \text{ cm}^{-1}$, Piriou (97) a proposé les attributions suivantes :

643 cm^{-1}	$\text{TO} + \text{TA}$	(L)
868 cm^{-1}	$\text{TO} + \text{LA}$	(L)
986 cm^{-1}	$\text{LO} + \text{TA}$	(L)
$1200 \text{ à } 1250 \text{ cm}^{-1}$	$\text{LO} + \text{LA}$	(L)

Les autres bandes observées dans le spectre (784, 846, 894, 926, 1010, 1080 à 1100 cm^{-1}) n'ont pas encore été attribuées.

1 - 2 Les spectres vibroniques

Ces spectres ont été observés lors de l'étude de la fluorescence du chrome et du vanadium introduits comme éléments dopants dans des cristaux de magnésie (98).

Nous avons excité la fluorescence du chrome à la température ambiante en utilisant la radiation $6\,328\text{ Å}$ émise par un laser hélium-néon. Le spectre vibronique correspondant est donné sur la figure 25. Nous interpréterons ce spectre à l'aide des courbes de dispersion de phonons que nous avons calculées (99).

1 - 3 La diffusion inélastique des neutrons

Les courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie ont été obtenues par diffusion inélastique de neutrons froids par Peckham (82) puis par Borgonori et Carrière (83).

Aucune mesure n'a pu être faite sur les branches longitudinales optiques.

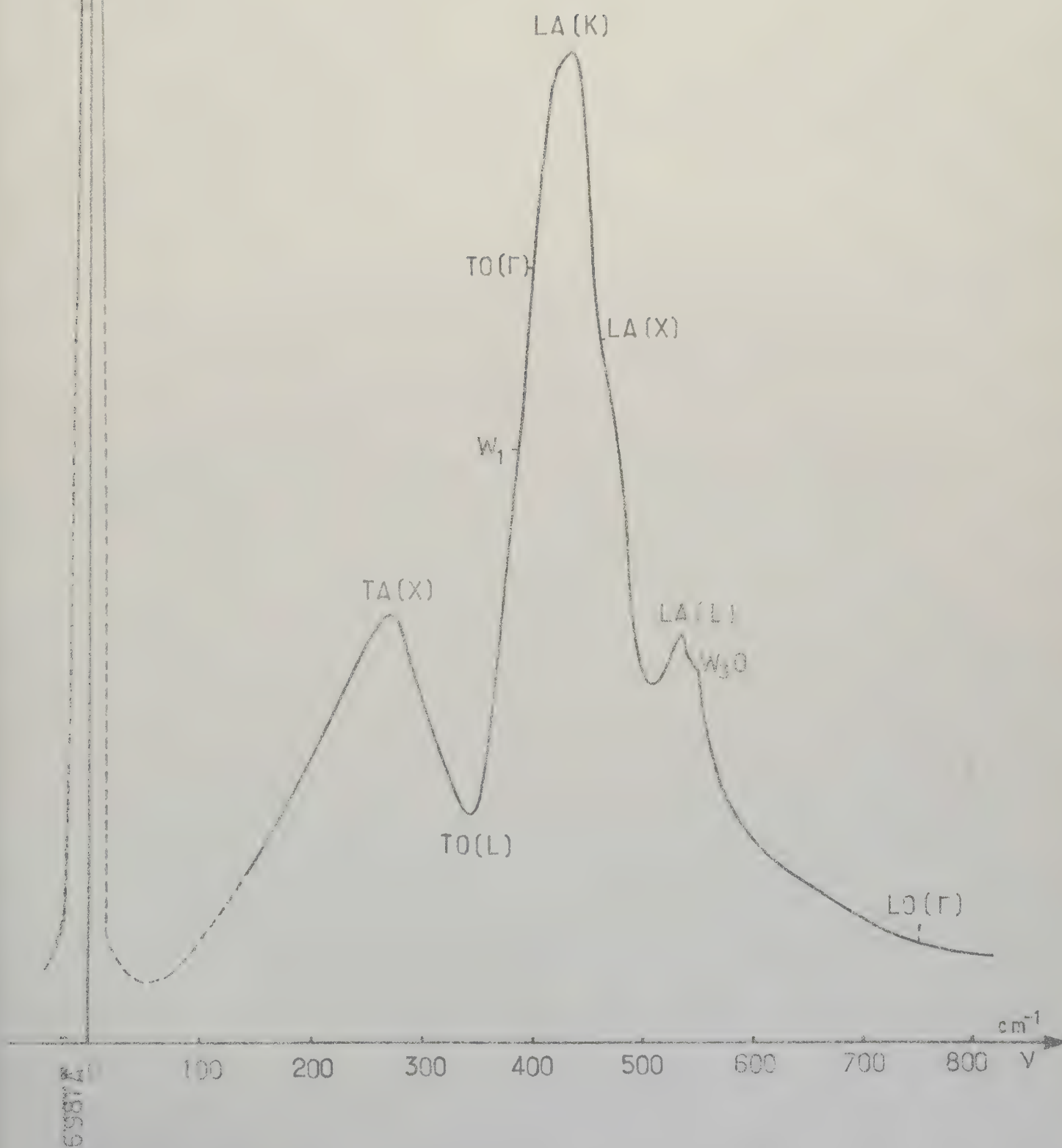


Fig. 25 Spectre vibronique de $\text{MgO} + \text{Cr}$

1 - 4 La diffusion Raman

Nous avons étudié le spectre de diffusion Raman de la magnésie en utilisant les radiations $4\ 880\ \text{\AA}$ et $5\ 145\ \text{\AA}$ d'un laser à argon ionisé.

Pour une orientation et une polarisation donnée des faisceaux incidents et diffusés, les spectres excités par ces deux radiations sont identiques.

Conformément aux conclusions de l'étude faite en (V - 3), nous avons utilisé des cristaux taillés en forme de parallélépipède d'arêtes Ox' , Oy' , Oz' respectivement parallèles aux directions (110) , $(\bar{1}10)$ et (001) .

Un cristal cubique ainsi taillé permet, en polarisant convenablement le faisceau incident et en analysant le faisceau diffusé, d'obtenir trois combinaisons linéaires d'éléments du tableau des intensités desquelles on peut déduire les carrés des composantes des tenseurs Raman (84).

La figure 26 représente les spectres obtenus avec les dispositions $y' (x' x') z$, $y' (x' y') z$ et $y' (z x') z$ donnant respectivement (V - 3) les combinaisons linéaires de carrés d'éléments de tenseur Raman $a^2 + b^2 + d^2$, $3 b^2$, et d^2 , correspondants aux représentations irréductibles

Γ_1^+ , Γ_3^+ , Γ_5^+ , Γ_3^+ et Γ_5^+ . Par la suite, ces représentations irréductibles seront désignées par les lettres A (Γ_1^+), E (Γ_3^+) et F (Γ_5^+) afin de simplifier l'écriture.

La courbe en pointillés de la figure 26 représente le spectre d'intensité proportionnelle à a^2 (A) obtenu en effectuant point par point la soustraction $(a^2 + b^2 + d^2) - (b^2 + d^2)$.

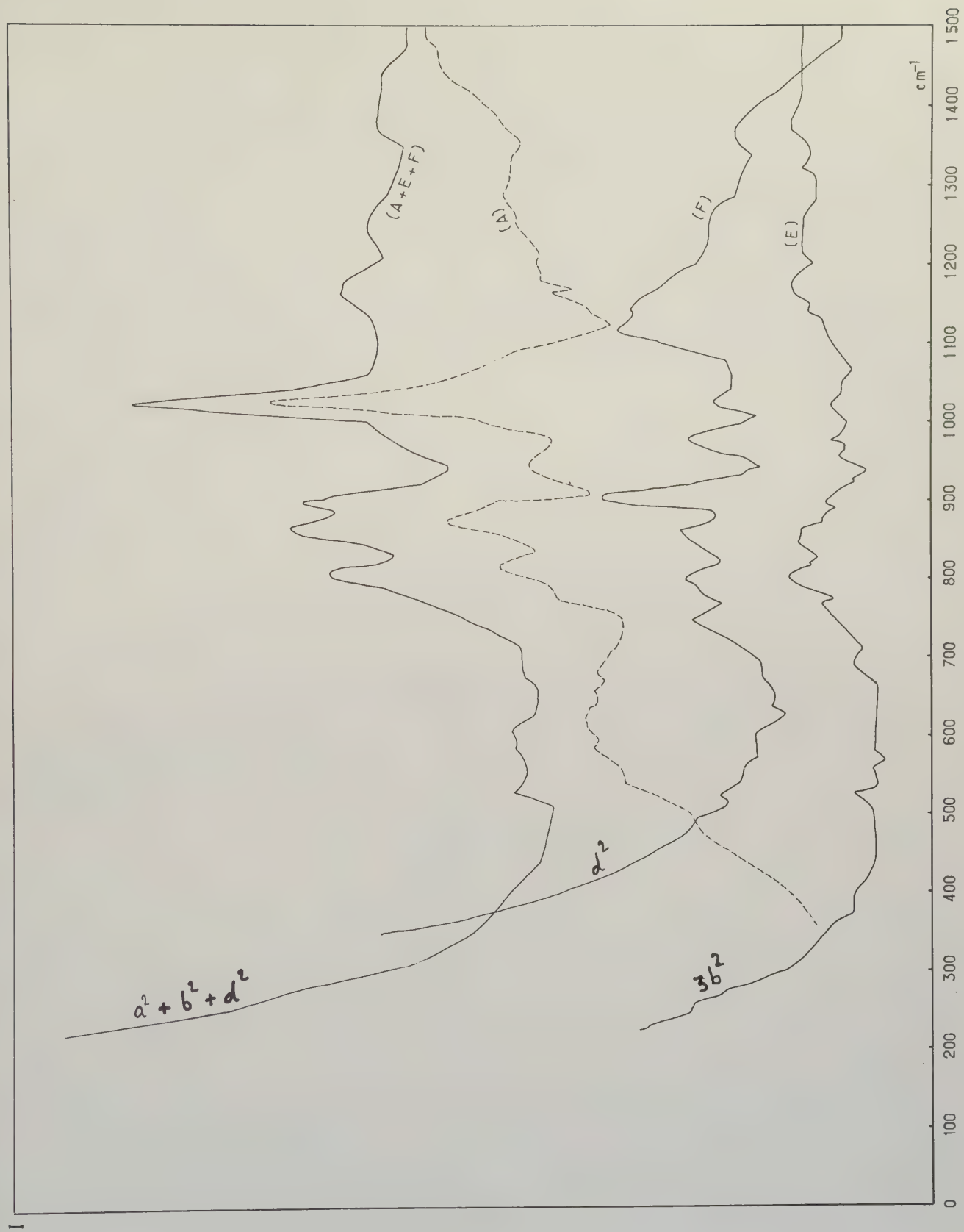
2.- Interprétation des résultats

Pour interpréter les résultats expérimentaux rappelés plus haut, nous avons besoin de connaître les courbes de dispersion de phonons et les règles de sélection régissant ces divers phénomènes. Ces règles de sélection ont été rappelées au chapitre V.

Nous allons calculer les courbes de dispersion de phonons de la magnésie en utilisant le modèle en coquille rigide et le modèle en coquille pulsante.

2 - 1 Calcul des courbes de dispersion de phonons

Seules les constantes de forces à court rayon d'action sont modifiées lorsqu'on passe du modèle en coquille rigide au modèle en coquille déformable. Un certain nombre de paramètres restent communs aux deux modèles.



- FIGURE 26 -

2 - 1 - 1 Paramètres communs aux deux modèles

La polarisabilité du magnésium étant faible devant celle de l'oxygène ($0,09 \cdot 10^{-24} \text{ Å}^3$ et $1,65 \cdot 10^{-24} \text{ Å}^3$ d'après Tessman, Kahn et Shockley (100)), nous pouvons considérer que l'ion Mg est rigide. G_1 (III - 5) est alors infini et Y_1 n'a plus de signification.

On pose

$$\begin{cases} G_2 = G \\ Y_2 = Y \end{cases} \quad (1)$$

En utilisant les hypothèses énoncées à la fin du chapitre III, les formules (III - 36), (III - 37) et (III - 38) s'écrivent

$$d = - \frac{R_0 Y}{G + R_0} \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{Y e^2}{G + R_0} \quad (3)$$

$$Z' = Z - d \quad (4)$$

$$R'_0 = R_0 - \frac{e^2 d^2}{\alpha_2} \quad (5)$$

où α_2 polarisabilité de l'oxygène, est donné par

$$\alpha_2 = \alpha_\infty = \frac{3V}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \quad (6)$$

ϵ_∞ désignant la constante diélectrique optique.

En posant $\sigma = \frac{\omega}{2 \pi c}$, les relations (III - 38)

permettent d'écrire

$$R'_0 = \frac{4 \pi^2 c^2}{\varepsilon_\infty + 2} \times \mu (2 \sigma^2_{T0} + \varepsilon_\infty \sigma^2_{L0}) \quad (7)$$

et

$$Z'^2 = \frac{9 \varepsilon_\infty \pi^2 c^2}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \times \frac{V}{e^2} \mu \cdot (\sigma^2_{L0} - \sigma^2_{T0}) \quad (8)$$

Si l'on prend une charge ionique $Z = 2$ (99), les équations (2) à (8) permettent de calculer R'_0 , Z' , d , G , Y et R_0 . Leurs valeurs et celles des constantes utilisées pour leur calcul sont données par le tableau I.

2 - 1 - 2 Les paramètres des modèles en coquille rigide et en coquille déformable

Ils sont déterminés par l'équation

$$R_0 = \frac{e^2}{V} (A + 2 B + 2 B'') \quad (9)$$

à laquelle on associe pour le modèle en coquille rigide les équations (III - 29) et, pour le modèle en coquille pulsante, les relations (III - 30) et (III - 31).

Les résultats obtenus dans ces deux cas sont donnés par le tableau II.

Les courbes de dispersion de phonons correspondant à ces valeurs sont tracées sur les figures 28 et 29 où les croix représentent les points expérimentaux obtenus par diffusion de neutrons.

T A B L E A U I

C o n s t a n t e s u t i l i s é e s

r_0 (10^{-8} cm)	σ_{LO} (cm^{-1})	σ_{TO} (cm^{-1})	ϵ_{∞}	Z (e)	C_{11} ($\times 10^{11}$ dynes/cm ²)	C_{12} ($\times 10^{11}$ dynes/cm ²)	C_{44} ($\times 10^{11}$ dynes/cm ²)
2,106 (101)	740 (102)	398 (102)	2,9565 (91)	2 (99)	28,917 (103)	8,796 (103)	15,461 (103)

- Paramètres communs aux deux modèles -

Z'	d	Y	R'_0	R_0	G
	(e)		$(e^2/2\nu)$		
1,24	0,75	- 2,99	17,99	24,07	71,33

T A B L E A U II

- Constantes des forces à court rayon d'action -
(en unités $e^2/2\nu$)

	COQUILLE RIGIDE	COQUILLE PULSANTE
A	32,48	34,77
B	- 5,34	- 3,04
B''	1,13	- 2,30
A'	- 2,51	3,22
B ₁	0,34	- 0,80

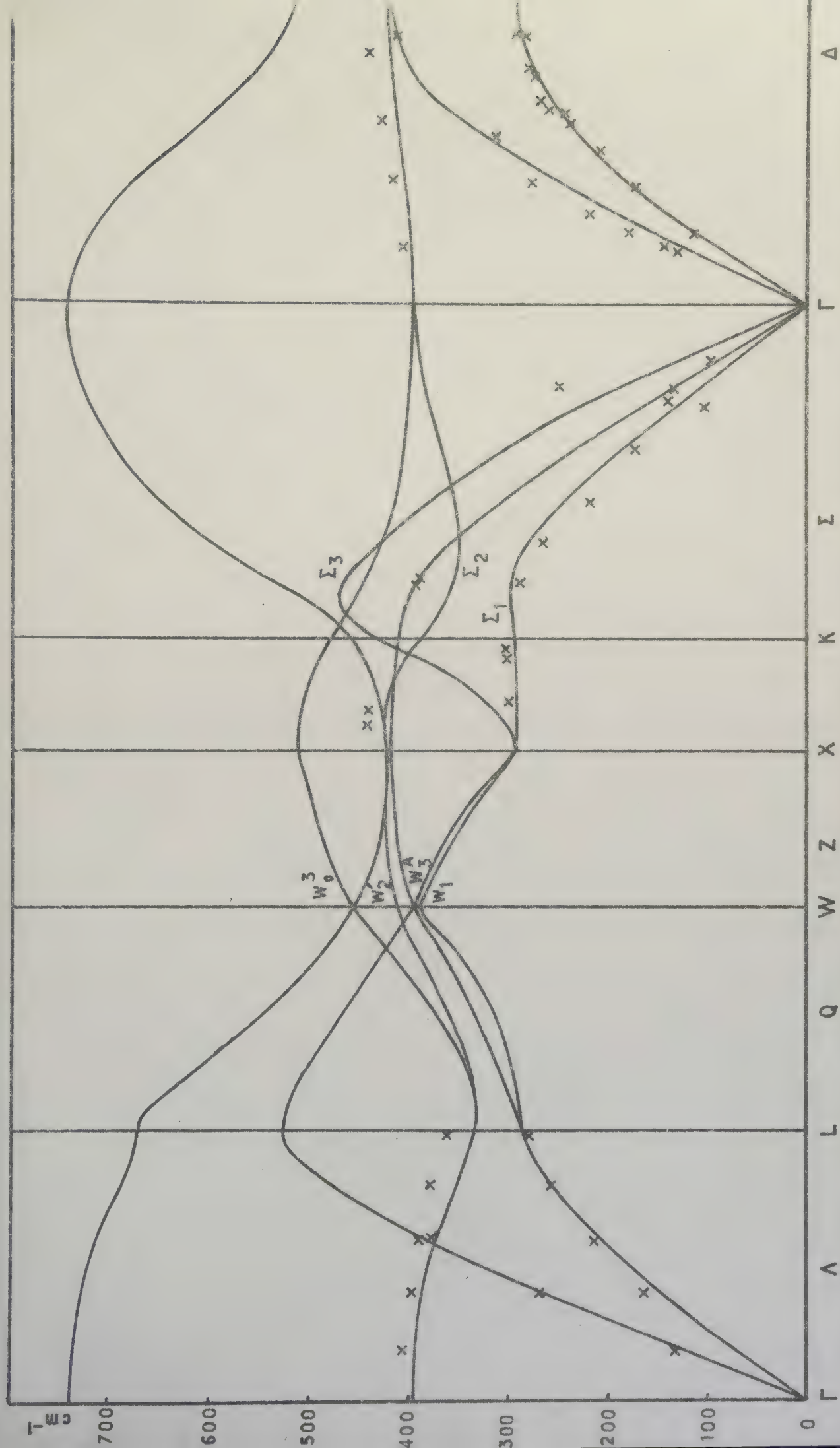


Fig. 28 Courbes de dispersion de phonons de MgO, calculées à l'aide du modèle à coquille rigide.

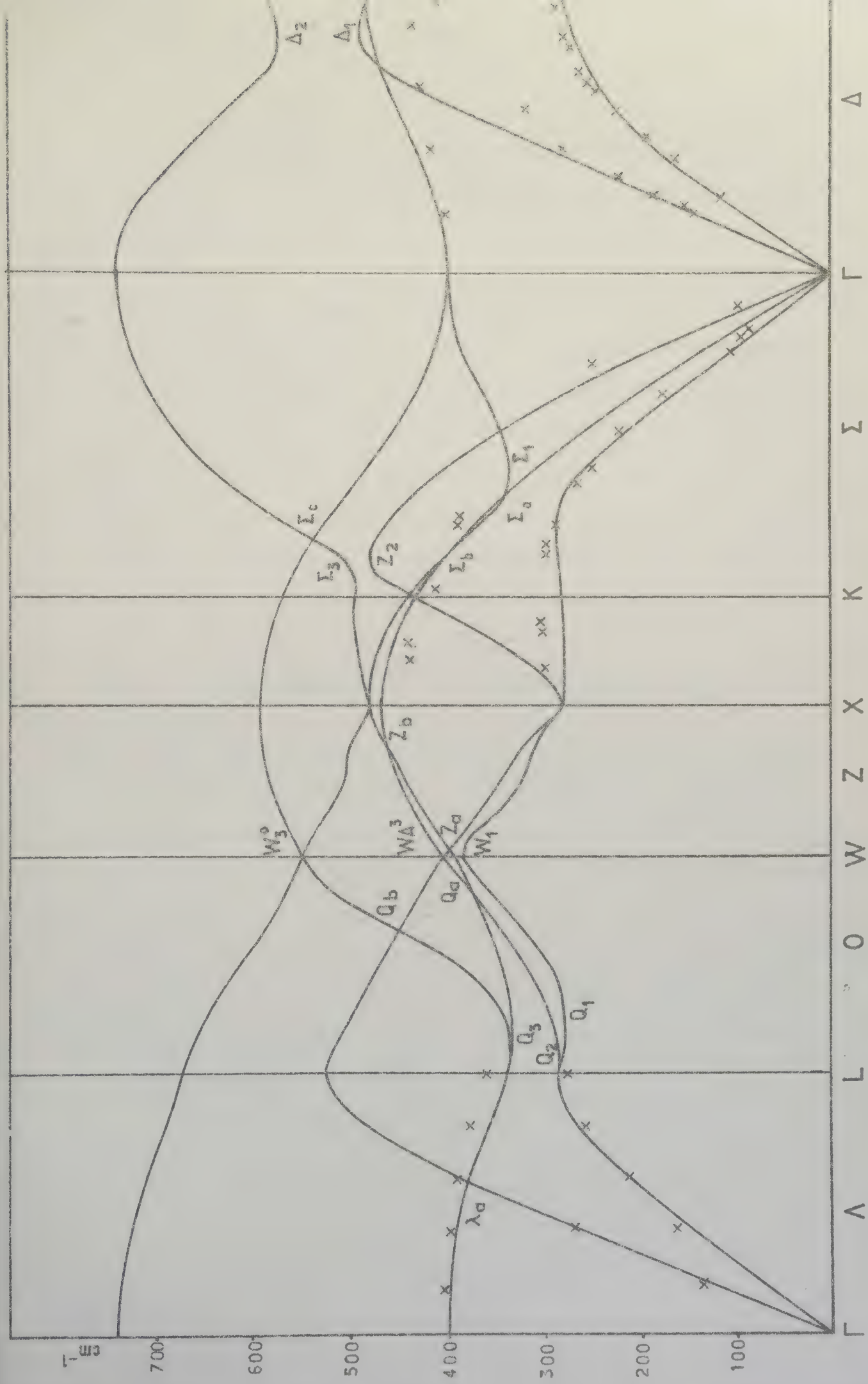


Fig. 29 Courbes de dispersion de phonons de MgO (modèle en coquille pulsante)

La comparaison de ces deux ensembles de courbes fait apparaître des écarts importants, notamment pour les branches transversales optiques.

On remarque aussi qu'entre les points Δ et X de la zone de Brillouin, le modèle en coquille pulsante donne de moins bons résultats que le modèle en coquille rigide. Ce fait a déjà été signalé par Nüsslein et Schröder (30) pour NaCl et LiF, par Melvin, Pirie et Smith (81) pour NaBr et NaI. L'interprétation, à l'aide de ces deux modèles, des résultats expérimentaux rappelés plus haut (paragraphe 1-1, 1-2, 1-4 du présent chapitre) doit nous permettre de trancher entre ces modèles.

2 - 2 - 1 Interprétation des spectres de diffusion Raman

Ces spectres font intervenir des combinaisons de deux phonons ou des harmoniques. Nous construisons les courbes de dispersion des modes de combinaison en additionnant point par point et deux à deux les courbes de dispersion obtenues au paragraphe précédent. Les courbes de dispersion des modes harmoniques sont obtenues en multipliant par deux les ordonnées des courbes à un phonon. Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur les figures 30 (modèle en coquille rigide) et 31 (modèle en coquille pulsante).

La comparaison de ces deux ensembles de courbes montre que le domaine de fréquence où l'on observe des singularités ou des extremums est plus étendu dans le cas du modèle en coquille pulsante que dans le cas du modèle en coquille rigide, notamment au voisinage des points X, Δ , Z et Q. D'autre part, on voit (fig.26) que le spectre Raman de la magnésie présente des singularités ou des extremums jusqu'à $1\ 480\text{ cm}^{-1}$. Nous obtiendrons donc une meilleure interprétation de ce spectre à l'aide du modèle en coquille pulsante, puisque ce modèle a un plus grand domaine de singularités que le modèle en coquille rigide.

La figure 32 représente les spectres Raman de la magnésie de la figure 26 et les courbes de dispersion des modes de combinaison et des modes harmoniques obtenues à l'aide du modèle à coquille pulsante. Les attributions des singularités observées dans les divers spectres Raman sont résumées dans le tableau III où les lettres grecques suivies d'un indice représentent des points de croisement de branches du spectre à deux phonons.

Les singularités dont les fréquences sont comprises entre $1\ 142$ et $1\ 480\text{ cm}^{-1}$ ne peuvent être expliquées que par des discontinuités de pente dans les courbes de dispersion des modes harmoniques ou des modes de combinaison (47).

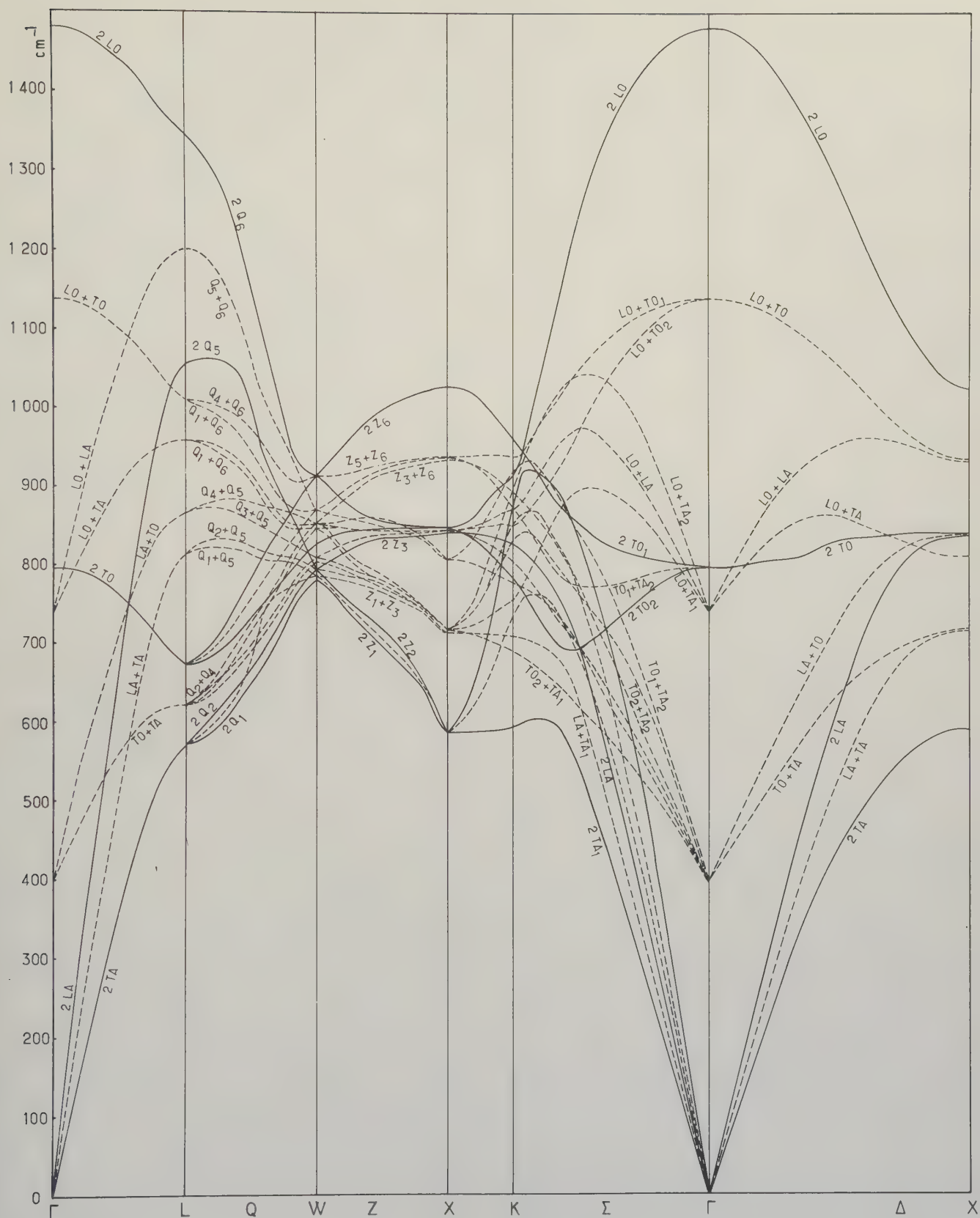
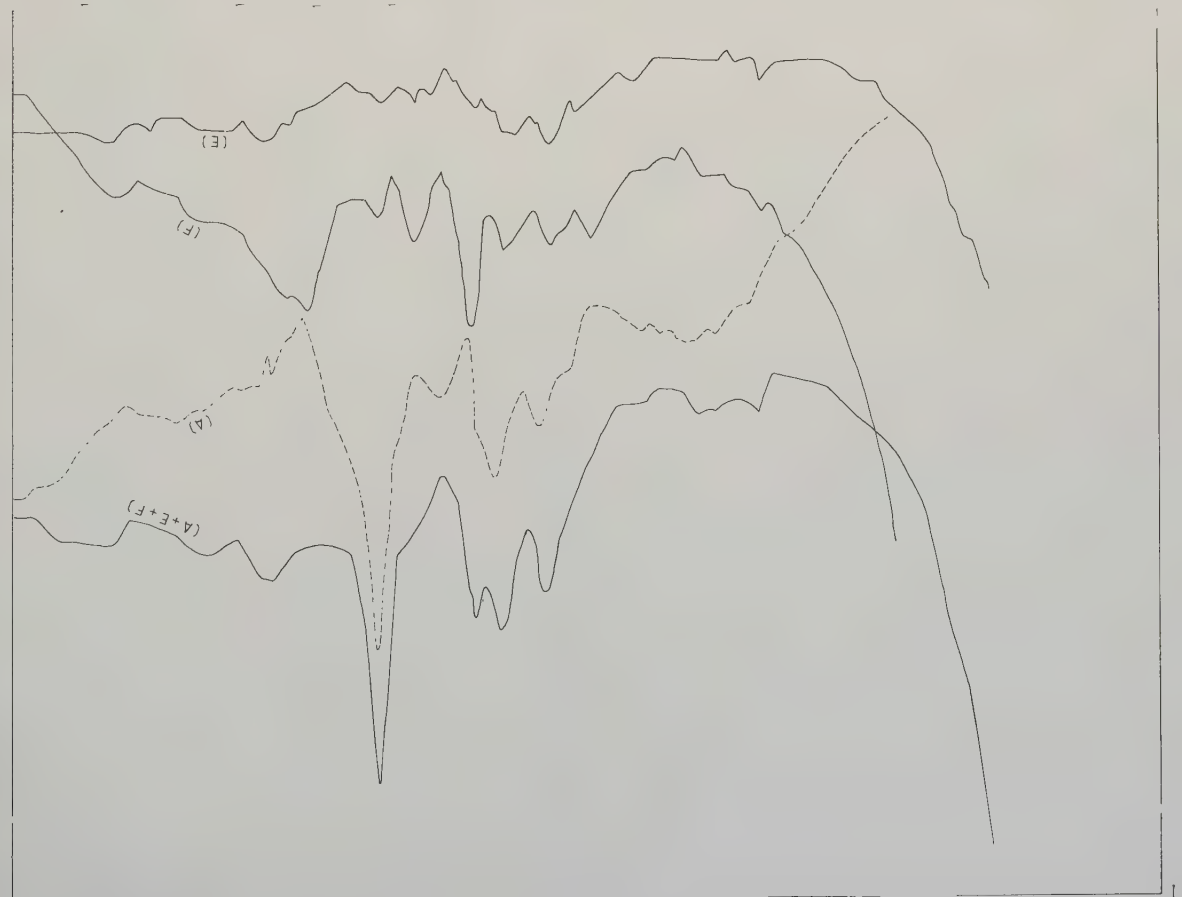
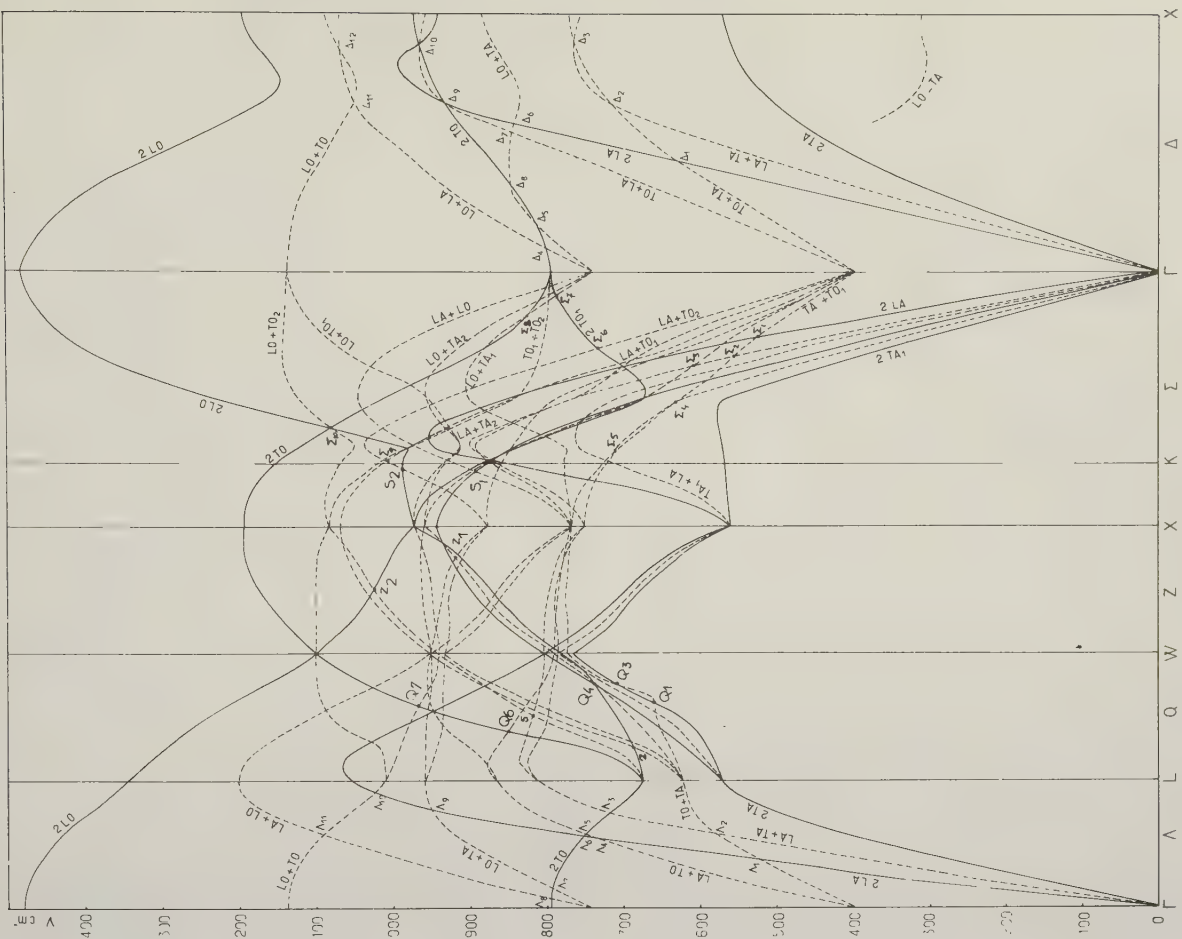


Fig. 30 - Courbes de dispersion de MgO . Modèle en coquille rigide



- FIGURE 32 -

TABEAU III

Interprétation du spectre Raman de la Magnésie

Mesures		Calculs		
Fréquences (cm ⁻¹)	Dénombrement	Attributions	Règles de sélection	Fréquences (cm ⁻¹)
525	A E F	Σ_1		523
530	F	Λ_1		527
536	A E F	—		—
559	A E F	Σ_2		556
567	E	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ TA}_1 \text{ (K)} \\ 2 \text{ TA (X)} \end{array} \right.$	A E F A 2E F	566 568
577	E	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ TA (L)} \\ 2 \text{ TA}_1 \text{ (}\Sigma\text{)} \end{array} \right.$	A E 2F A E F	574 577
584	F	Λ_2		582
605	F	Σ_3		605
625	F	Σ_4		625
658	E F	Q_1		658
674	F	$2 \text{ TO}_1 \text{ (}\Sigma\text{)}$	A E F	672
684	A E F	Q_2		686
710	F	$\left\{ \begin{array}{l} Q_3 \\ \Sigma_5 \end{array} \right.$		708 712
732	F	Σ_6		733
742	A E F	Q_4		740
770	A E F	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ W}_1 \\ \text{LO} + \text{TA}_1 \text{ (}\Sigma\text{)} \\ \text{TO} + \text{TA (X)} \end{array} \right.$	A E E A 2E F	768 770 770
786	E	Σ_7		786
790	F	$\text{W}_1 + \text{W}_3^A$	F	789
793	A E F	$\text{W}_2 + \text{W}_3^A$	F	795
801	E	Δ_4		800
807	F	2 W_3^A	A 2E F	810

TABLEAU III (suite)

817	A E F	LA+TA (L)	E F	815
820	E F	$\left\{ \begin{array}{l} Q_5 \\ \Sigma 8 \end{array} \right.$		818
829	E F	LO+TA (Δ)	F	820
841	E F	Δ_6		830
850	A E F	Q_6		840
855	F	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ LA (K)} \\ \text{TA}_1+\text{TO}_2(\text{K}) \end{array} \right.$	A E F	851
865	E F	LA+TA ₂ (K)	F	858
872	E F	LA+TO ₁ (K)	E	858
875	A E F	2 TA ₂ (K)	A E F	867
882	A E F	$\left\{ \begin{array}{l} \text{TA}_2+\text{TO}_1(\text{K}) \\ \text{LO+TA (X)} \end{array} \right.$	F	872
888	E F	2 TO ₁ (K)	F	876
893	A E F	LA+TO ₁ (Σ)	E	881
897	F	S ₁		882
899	A E F	LA+TA ₂ (Σ)	F	886
902	E F	LO+TA ₂ (Σ)	F	893
920	E F	Z ₁		896
934	A E F	LO+TA ₂ (K)	F	900
942	F	$W_1 + W_3^0$	F	905
953	A E F	$W_2 + W_3^0$	F	918
964	E	2 LA (Σ)	A E F	933
968	A E F	Δ_{10}		935
971	E	Q_7		941
977	E	2 TO (X)	A 2E F	953
985	A E F	2 LO (Σ)	A E F	963
993	A E F	S ₂		968
1001	E F	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ LO (K)} \\ 2 \text{ LA (}\Delta\text{)} \end{array} \right.$	A E F	972
		LA+TO ₂ (K)	A E	978
			F	987
				990
				990
				1004

TABLEAU III (suite)

1007	A E F	Σg		1009
1015	A E F	$TO_2 + TA_2 (K)$	A E F	1013
1020	F	Λ_{10}		1020
1024	F	$\left\{ \begin{array}{l} Z_2 \\ Q_8 \end{array} \right.$		1025
1036	A E F	$LA + TO_2 (\Sigma)$	F	1027
1042	F	$\left\{ \begin{array}{l} TO + LO (\Delta) \\ LO + LA (\Sigma) \end{array} \right.$	F	1037
1051	E	Δ_{11}	A E F	1045
1054	A E F	$2 LA (L)$		1049
1061	F	-	A F	1056
1067	E	Δ_{12}		-
1078	A E F	Σ_{10}		1066
1086	A E F	$LO + TO (X)$	F	1075
1103	F	-	-	1084
1117	F	-	-	-
1133	F	-	-	-
1142	E F	$LO + TO_2 (\Sigma)$	F	1143
1160	A E F	-	-	-
1166	A E F	$2 LO (\Delta)$	A E	1166
1177	A E F	-	-	-
1201	E F	-	-	-
1208	A E F	-	-	-
1216	E	-	-	-
1245	A E F	-	-	-
1282	E	-	-	-
1287	A E F	-	-	-
1322	E	-	-	-
1339	F	-	-	-
1350	A E F	-	-	-

TABLEAU III (suite)

1366	F	-	-	-
1373	A E F	-	-	-
1413	F	-	-	-
1437	A E F	-	-	-
1480	F	C O (F)	A E F	1480

Le maximum (P_3) à $1\,480\text{ cm}^{-1}$ correspond à la limite théorique du spectre Raman du second ordre.

Nous pouvons conclure qu'en ce qui concerne l'interprétation du spectre Raman de la magnésie, le modèle en coquille pulsante est satisfaisant, l'écart entre les valeurs observées et les valeurs calculées ne dépassant jamais 3 cm^{-1} .

2 - 2 - 2 Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

Le tableau IV donne l'interprétation que nous proposons du spectre d'absorption infrarouge observé par Piriou (97). Dans ce tableau, les lettres f (faible), m (moyenne) et F (forte) donnent l'ordre de grandeur des intensités des bandes obtenues.

On voit que les courbes de dispersion des modes de combinaisons calculées à partir du modèle en coquille pulsante permettent de donner une bonne interprétation du spectre infrarouge, sauf pour la bande située à 982 cm^{-1} .

Piriou (97) a attribué cette bande à la combinaison $LO + TA (L)$ avec $LO = 684\text{ cm}^{-1}$ et $TA = 298\text{ cm}^{-1}$.

Nous trouvons avec le modèle en coquille pulsante (ainsi d'ailleurs qu'avec le modèle en coquille rigide) $LO = 675\text{ cm}^{-1}$ et $TA = 287\text{ cm}^{-1}$. Nous pensons que seule

la valeur de la fréquence du mode longitudinal optique est à modifier, car les modes de vibration acoustiques transversaux dépendent peu de la polarisabilité des ions. Il faut, dans ces conditions, attribuer au mode longitudinal optique au point L un nombre d'onde égal à 695 cm^{-1} .

2 - 2 - 3 Interprétation du spectre vibronique.

Les singularités observées dans le spectre vibronique de la magnésie dopée au chrome (fig. 25) sont interprétées dans le tableau V. On voit que le modèle en coquille pulsante permet d'expliquer ce spectre de manière satisfaisante.

L'étude précédente montre que le modèle de champ de force utilisé pour le calcul des courbes de dispersion de phonons permet de donner une bonne interprétation des divers spectres de vibration de la magnésie.

T A B L E A U IV

Interprétation du spectre d'absorption infrarouge de MgO
à 293° K

Fréquences observées (cm ⁻¹)	Attributions	Fréquences calculées (cm ⁻¹)
784 (f)	$W_1 + W_3^A$	789
846 (F)	LO + TA (Δ)	847
862 (F)	LA + TA ₂ (K)	863
	LA + TO (L)	866
894 (M)	LA + TO ₁ (Σ)	893
926 (M)	LO + LA (K)	924
982 (F)		
1 010 (f)	TA ₂ + TO ₂ (K)	1 013
1 080 à 1 100 (f)	S _a	1 090
1 200 à 1 250 (F)	LO + LA (L)	1 203

T A B L E A U V

Interprétation du spectre vibronique de MgO + Cr

Fréquences des singularités (cm ⁻¹)		Attributions
Observées	Calculées	
279	284	TA (X)
346	345	Σ_g^-
384	384	W ₁
434	438	TA ₂ (K)
470	473	LA (X)
486	486	TO (X)
508	506	Z ₃
531	535	Σ_g^-
547	551	W ₃ ⁰
745	740	LO (F)

T A B L E A U VI

Nombres d'onde des phonons des points de haute symétrie
de la zone de Brillouin de MgO

Point de Symétrie	Mode	Nombre d'onde
L	LO	675
	TO	338
	LA	528
	TA	287
K	LO	495
	TO ₁	443
	TO ₂	575
	LA	429
	TA ₁	283
	TA ₂	438
W	W ₃ ⁰	551
	W ₃ ^A	405
	W ₂ [']	390
	W ₁	384
X	LO	598
	TO	485
	LA	472
	TA	284
Γ	LO	740
	TO	398

IX.- Spectres de vibration des oxydes de calcium et de strontium

1.-1 Calcul des courbes de dispersion de l'oxyde de calcium

Ce calcul a été fait à l'aide du modèle à coquille pulsante.

Les constantes utilisées pour ce calcul sont données dans le tableau I ainsi que les paramètres du modèle. Les courbes de dispersion correspondantes sont représentées sur la fig. 33.

1.-2 Le spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de calcium

Nous ne considérons ici que le spectre à deux phonons. Ce spectre a été obtenu sur des lames monocristallines de $400\ \mu$ d'épaisseur, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 225. Il est représenté sur la figure 34.

Ces résultats complètent ceux donnés par Jacobson et Nixon (104).

L'interprétation de ce spectre à l'aide des règles de sélection (84) et des courbes de dispersion des modes de combinaison est résumée dans le tableau II.

L'examen de ce tableau montre que la bande d'absorption située à 958 cm^{-1} doit être attribuée à une combinaison à trois phonons. La bande observée à 629 cm^{-1} peut être attribuée au mode de combinaison $10 + TA (L)$ à condition de donner au mode de vibration $10 (L)$ une fréquence plus élevée de $7\text{ à }8\text{ cm}^{-1}$ que celle obtenue par le calcul. On trouve ainsi $10 = 442\text{ cm}^{-1}$. Nous avons déjà rencontré cette anomalie dans l'étude du spectre d'absorption infrarouge de la magnésie.

1.- 3 Densité de modes couplés

On peut vérifier la validité du modèle en comparant dans la région des modes additifs le spectre d'absorption infrarouge et la densité de modes couplés.

$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ désignant la fréquence en cm^{-1} d'un mode de combinaison de deux phonons, par définition le nombre $g_2(\sigma)$ de modes couplés dont les fréquences sont comprises entre σ et $\sigma + d\sigma$ représente la densité de modes couplés.

On sait d'autre part que, lorsqu'on néglige le potentiel anharmonique, le coefficient d'absorption infrarouge $K(\sigma)$ est proportionnel au produit $M^2(\sigma) \cdot g_2(\sigma)$ de la densité de modes couplés $g_2(\sigma)$ par le carré de l'élément de matrice $M(\sigma)$ qui représente la probabilité de transition du cristal de l'état fondamental vers l'état à deux phonons combinés.

Compte tenu des règles de sélection régissant l'absorption infrarouge du second ordre, la comparaison de la courbe représentant les variations de la densité de modes couplés et du coefficient d'absorption $K(\sigma)$ fournit une vérification importante de la validité du modèle utilisé.

Les courbes $K(\sigma)$ et $g_2(\sigma)$ sont tracées sur la figure 34. On voit que l'accord est satisfaisant.

La comparaison de ces deux courbes confirme le fait que la bande d'absorption à 958 cm^{-1} doit être attribuée à un processus à trois phonons.

TABLEAU I

Constantes utilisées

	Référence
$\epsilon_{\infty} = 3,33$ $I_0 = 570 \text{ cm}^{-1}$ $T_0 = 295 \text{ cm}^{-1}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (104)$
$C_{11} = 20,46 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ $C_{12} = 6,21 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ $C_{44} = 7,49 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$	

- Paramètres du modèle en coquille pulsante -

	Unités
$Z = 2$ $Z' = 1,27$ $Y = -3,44$ $d = 0,73$	e
$G = 89,47$ $A = 36,79$ $B = -3,31$ $B'' = -3,02$ $A' = 2,83$ $B' = -0,67$	$\frac{e^2}{2\nu}$

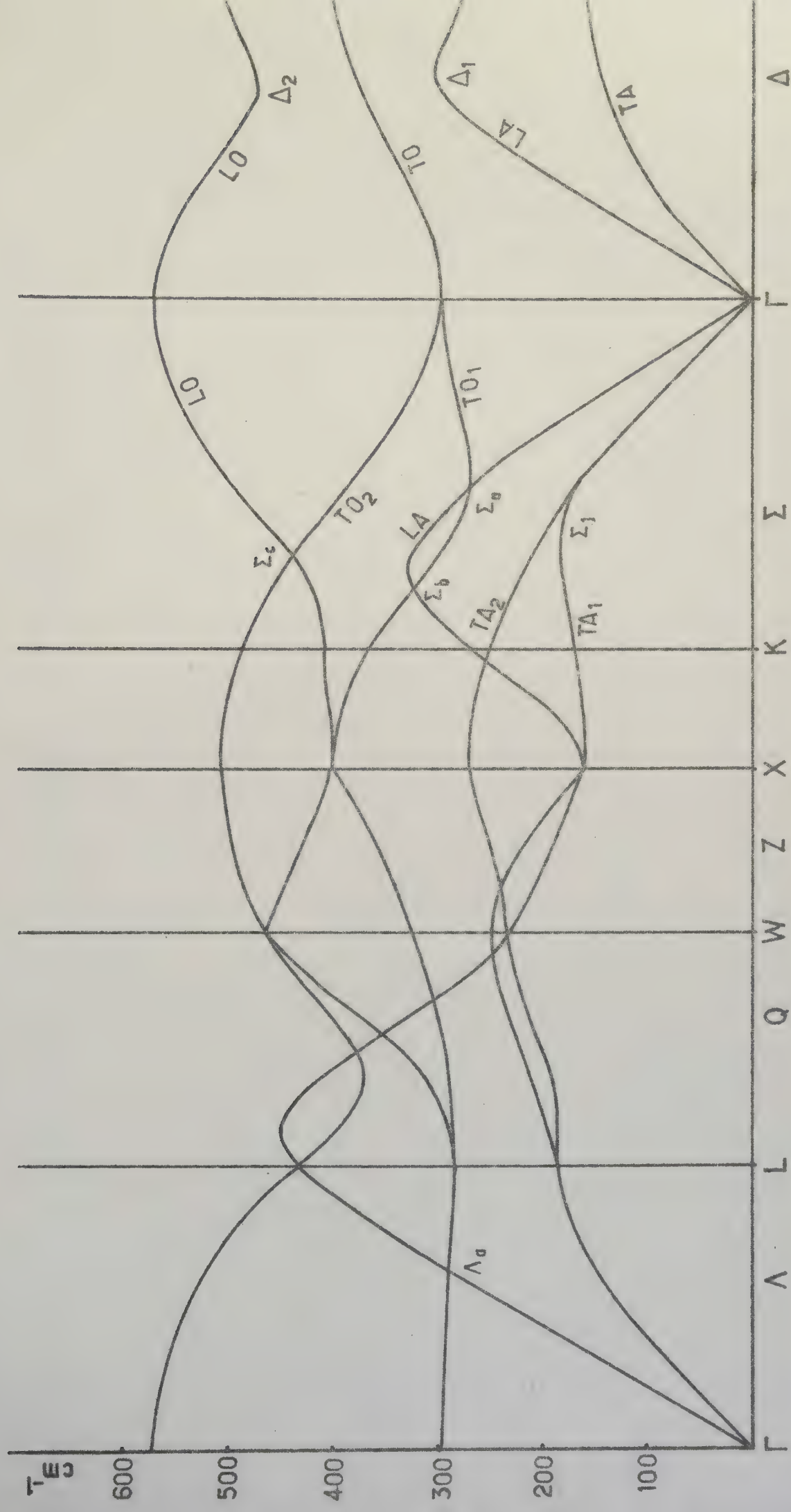
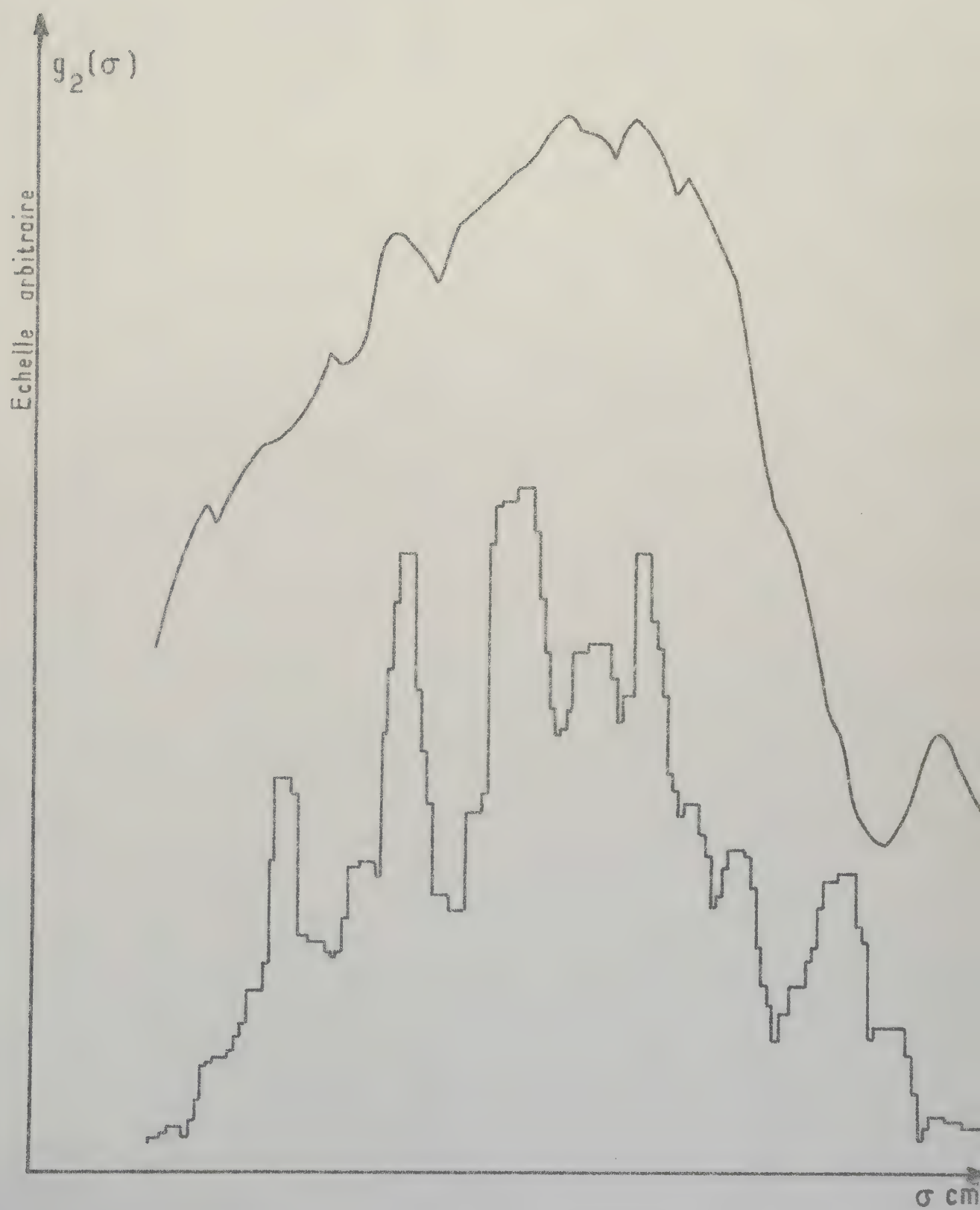


Fig. 33 Courbes de dispersion de phonons de CaO

Fig. 34 Spectre d'absorption infrarouge et
densité de modes couplés de CaO



T A B L E A U II

Spectre d'absorption infrarouge du second ordre de C a O

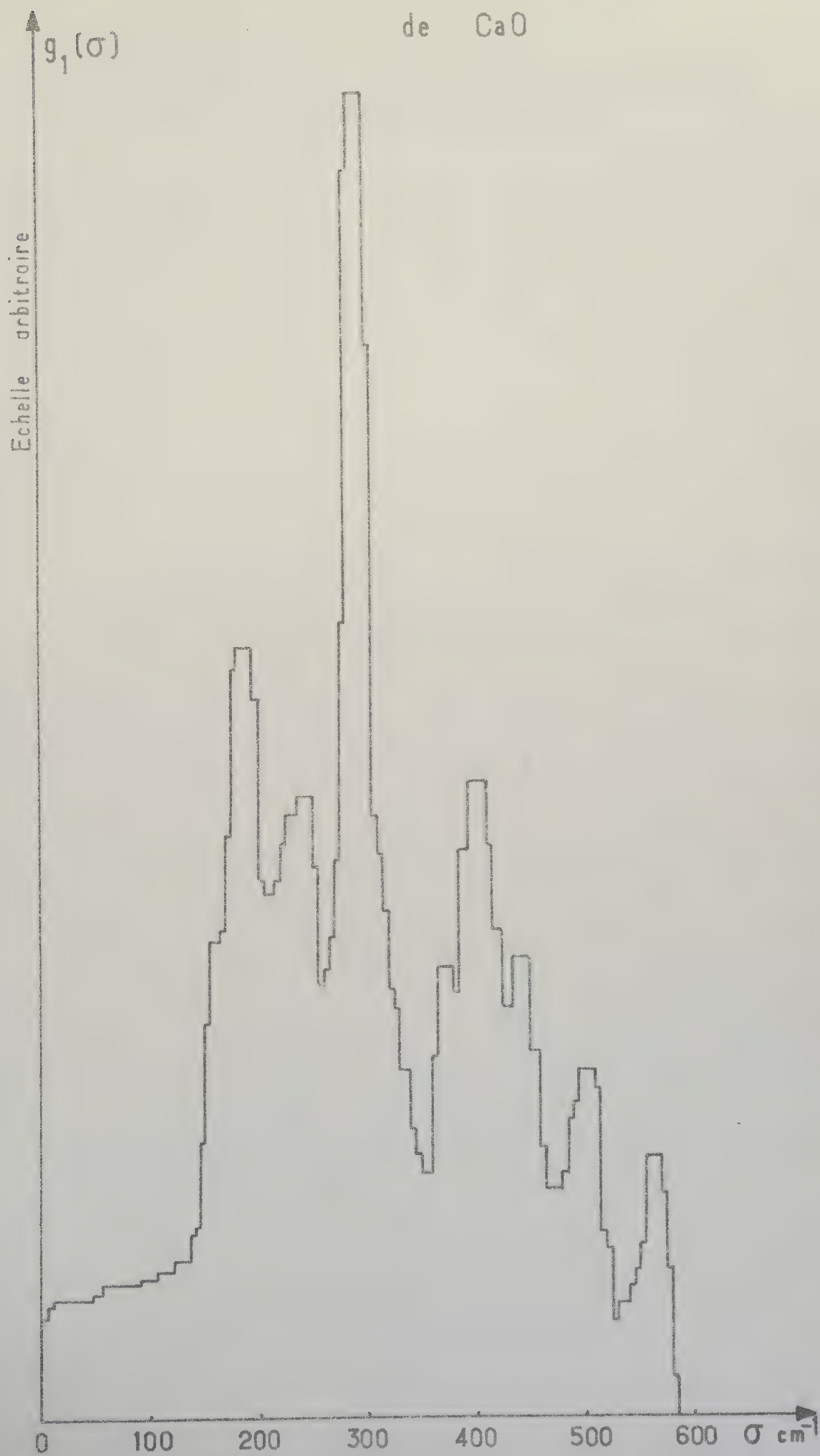
Fréquences mesurées (en cm^{-1})		Type de Singularité ou maximum	Attributions	Fréquences calculées (en cm^{-1})
(a)	(b)			
960 ± 2	958	Max.	—	—
	871	P_2	$LO + TO_2 (\Sigma)$	875
	810	P_2	Λ_a	812
	775	P_2	$LO + LA (\Sigma)$	773
739 ± 3	736	Max.	$\begin{cases} LO + TO_1 (\Sigma) \\ TA_2 + TO_2 (K) \end{cases}$	 740 738
	720	P_3	$\begin{cases} LO + TO (L) \\ W_1 + W_3^0 \end{cases}$	 717 716
	684	Max.	$LA + TO (\Delta)$	685
	667	P_3	$LO + TA_2 (\Sigma)$	670
668 ± 2	636	P_3	$LA + TO_1 (K)$	635
	629	Max.	$LO + TA (L)$	619
629 ± 2	629	Max.	$LO + TA (L)$	619
	590 *	P_1	$LO + TA_1 (K)$	579
$590 *$	524	P_1	Σ_b	520
	507	P_3	$LA + TA_2 (\Sigma)$	510
504 ± 3	507	P_3	$LA + TA_2 (\Sigma)$	510
$475 *$	470	Max.	$TO + TA (L)$	469
	409	P_1	Σ_a	404

(a) Valeurs mesurées en (104)

(b) Présent travail

* Mesurée en réflexion

Fig. 35 Densité d'états à un phonon
de CaO



Nombres d'onde des phonons des points de haute symétrie
de la zone de Brillouin de la O

Point de symétrie	Mode	Energie (en cm^{-1})
L	LO	442
	TO	284
	LA	433
	TA	185
K	LO	410
	TO ₁	367
	TO ₂	487
	LA	268
	TA ₁	169
	TA ₂	251
W	W_3^O	466
	W_3^A	232
	W_2'	324
	W_1	250

1.- 4 Densité de modes de vibration mettant en jeu un seul phonon

Le nombre de modes normaux de vibration du cristal dont la fréquence est comprise entre σ et $\sigma + d\sigma$ est par définition la densité de modes $g_1(\sigma)$. Cette densité est représentée par la courbe de la figure 35.

Le tableau III donne, en résumé, les nombres d'onde des phonons aux divers points de symétrie de la zone de Brillouin.

2.- 1 Courbes de dispersion de l'oxyde de strontium

Les constantes utilisées dans ce calcul et les paramètres du modèle en coquille pulsante sont donnés dans le tableau IV. Les courbes de dispersion obtenues sont représentées sur la figure 36.

2.- 2 Spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de strontium

Le spectre d'absorption infrarouge du second ordre a été obtenu avec des lames monocristallines de 280μ d'épaisseur. Il est représenté sur la figure 37.

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par Jacobson et Nixon (104) et interprétés à l'aide des règles de sélection (84) et des courbes de dispersion des modes de combinaison (tableau V).

L'examen de ce tableau montre, comme dans le cas de la magnésie et de l'oxyde de calcium, qu'il faut attribuer au mode de vibration $10(L)$ une fréquence un peu plus élevée que celle donnée par le calcul.

Nous proposons donc la valeur $10(L) = 397 \text{ cm}^{-1}$.

2.- 3 Densité de modes couplés

Comme dans le cas de l'oxyde de calcium, nous avons tracé la courbe de densité de modes couplés et nous l'avons comparée au spectre d'absorption infrarouge du second ordre (figure 37). On voit que l'accord est satisfaisant.

2.- 4 Densité de modes de vibration mettant en jeu un seul phonon

La courbe représentative de cette densité est tracée sur la figure 38.

Le tableau VI donne les valeurs proposées pour les nombres d'onde des phonons aux divers points de symétrie.

TABLEAU IV

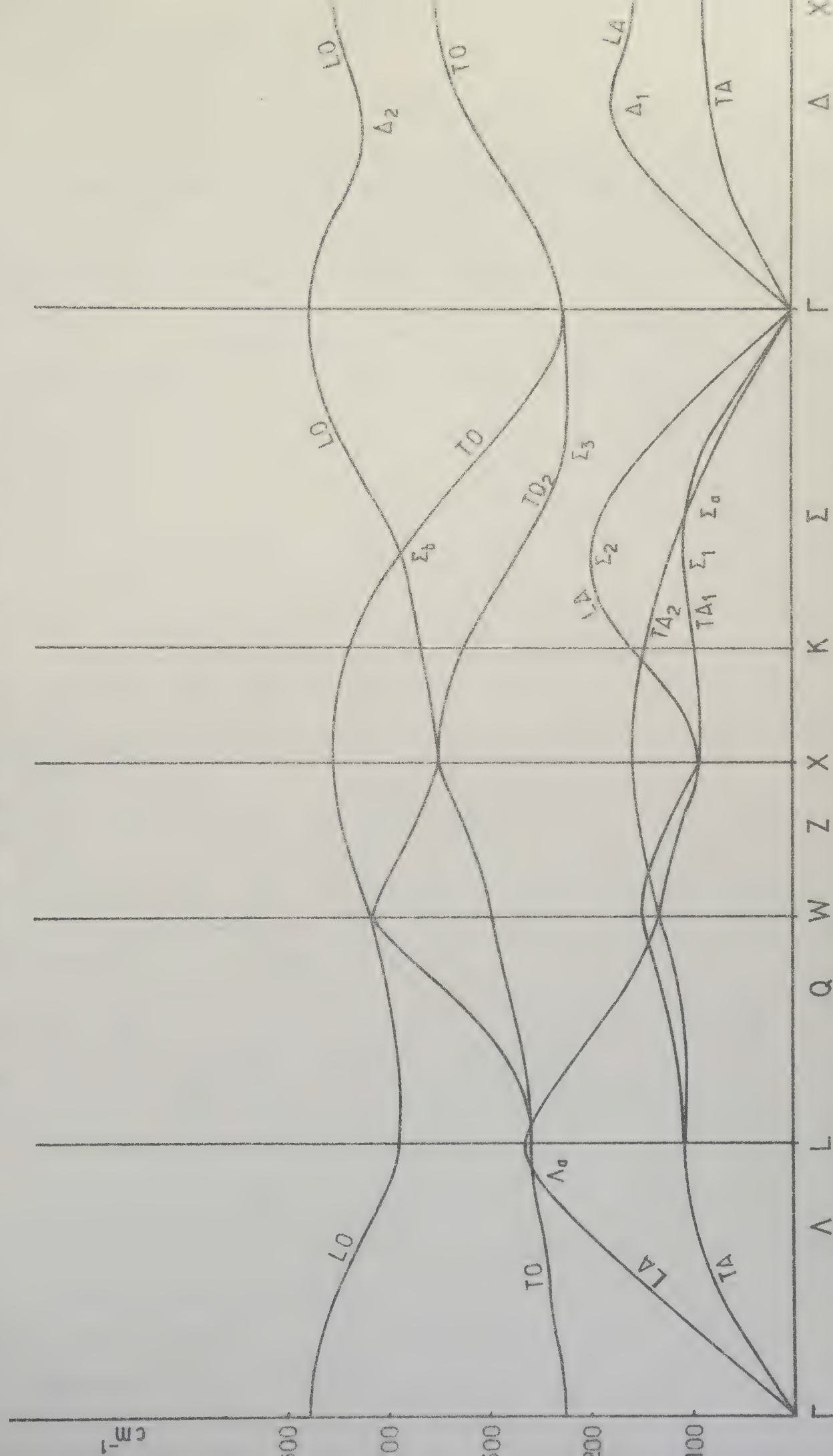
Constantes utilisées

	Références
$\epsilon_{\infty} = 3,46$	(106)
$\begin{aligned} \text{LO} &= 480 \text{ cm}^{-1} \\ \text{TO} &= 227 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$	$\left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} (104)$
$\begin{aligned} C_{11} &= 16,55 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ C_{12} &= 4,64 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ C_{44} &= 5,26 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{aligned}$	$\left. \begin{aligned} & \\ & \\ & \end{aligned} \right\} (107)$

- Paramètres du modèle en coquille pulsante -

	Unités
$\begin{aligned} Z &= 2 \\ Z' &= 1,30 \\ Y &= -3,62 \\ d &= 0,69 \end{aligned}$	e
$\begin{aligned} G &= 98,79 \\ A &= 37,25 \\ B &= -3,86 \\ B'' &= -3,06 \\ A' &= 2,32 \\ B' &= -0,40 \end{aligned}$	$\frac{e^2}{2\nu}$

Fig. 36 Courbe de dispersion de phonons de SrO



T A B L E A U V

Spectre d'absorption infrarouge du second ordre de SrO

Fréquences mesurées (en cm^{-1})		Type de Singularité ou maximum	Attributions	Fréquences calculées (en cm^{-1})
(a)	(b)			
813 ± 2	805	P_1	$LO + TO_1 (K)$	807
	656	P_2	$LO + TO_2 (\Sigma)$	658
	615	Max.	$LO + LA (\Delta)$	615
	600	P_0	$LA + TO_1 (K)$	600
590 ± 4	584	P_1	$Z_1^O + Z_1^A$	585
$503 \pm 5^*$	508	P_0	$LO + TA (L)$	500
$470 \pm 5^*$	470	P_0	$\begin{cases} TO_2 + TA_2 (K) \\ LO + TA_1 (K) \end{cases}$	$\begin{matrix} 473 \\ 467 \end{matrix}$
	442	P_0	$W_1 + W_2$	449
	427	Max.	$W_3^A + W_2$	432
$387 \pm 3^*$	388	Max.	—	—
	365	P_0	$TO + TA (L)$	369
	335	P_1	$LA + TA_2 ()$	330
	290	P_1	$W_1 + W_3^A$	285

(a) Valeurs mesurées en (104)

(b) Présent travail

* Mesurées en reflexion

Fig. 37 Spectre d'absorption
infrarouge et densité
de modes couplés de
SrO

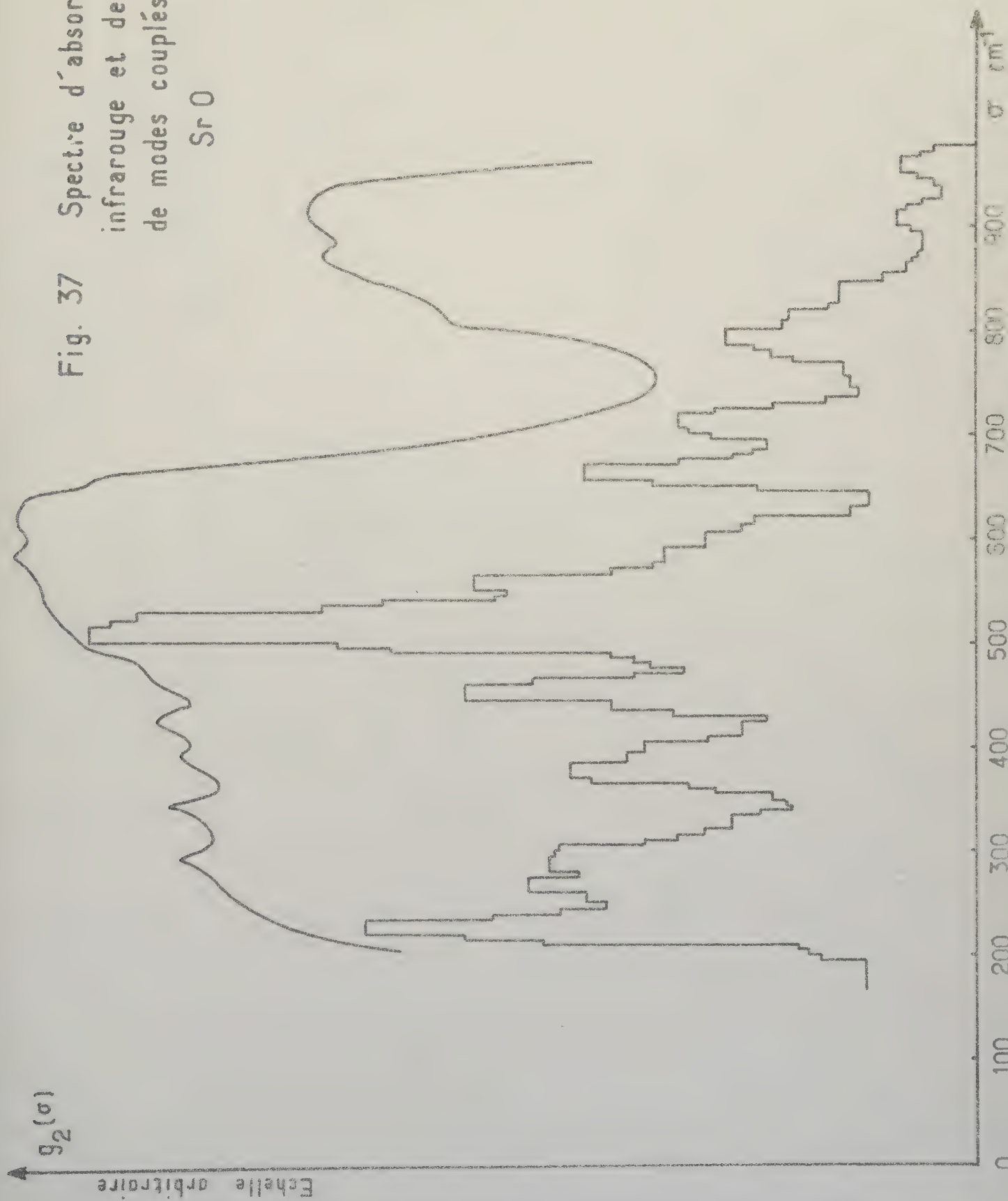
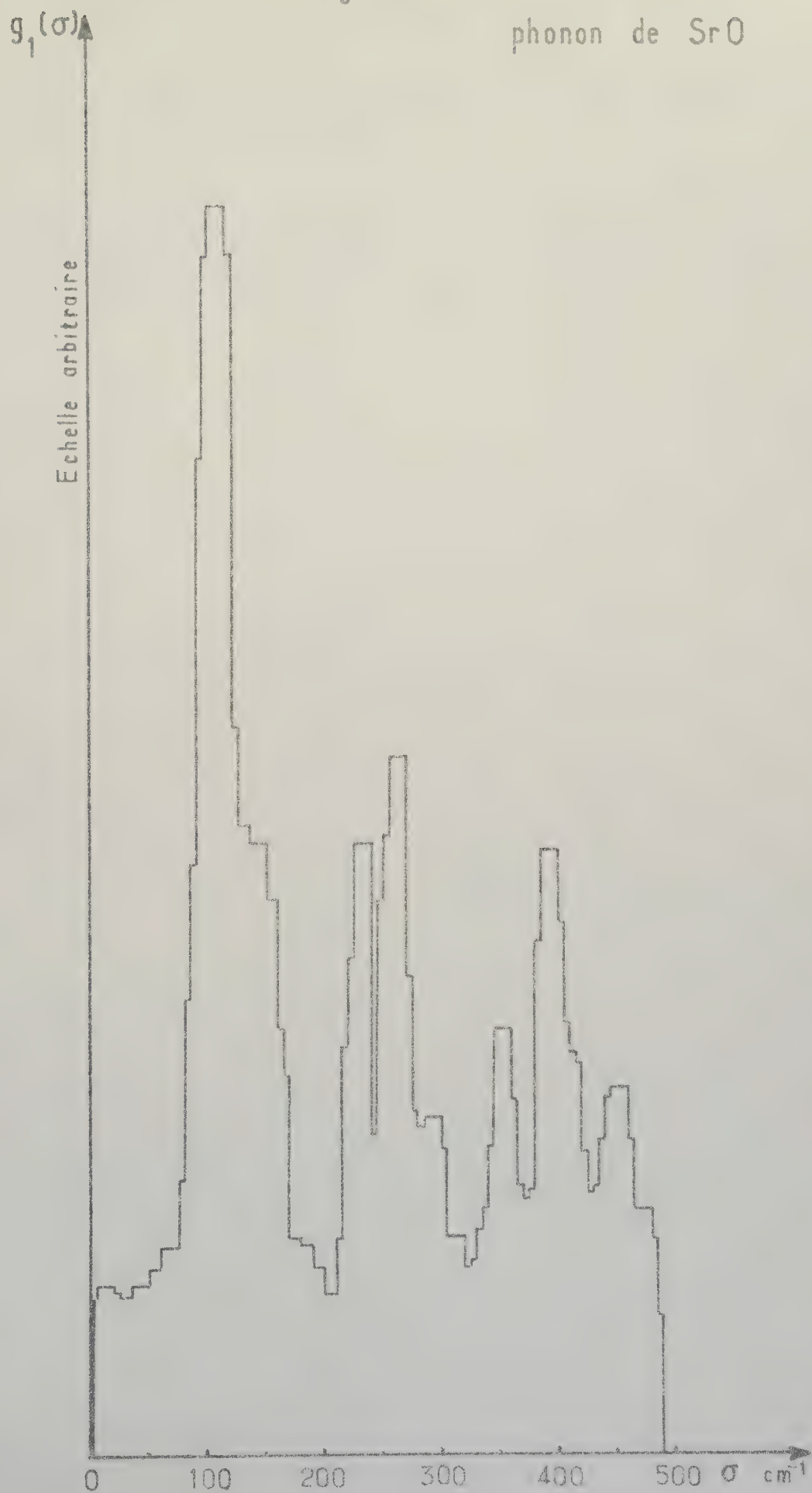


Fig. 38 Densité d'états à un
phonon de SrO



T A B L E A U VI

Energie des phonons pour des points de haute symétrie de la zone de Brillouin de SrO

Point de symétrie	Mode	Energie (en cm^{-1})
L	LO	397
	TO	260
	LA	265
	TA	109
K	LO	369
	TO ₁	438
	TO ₂	327
	LA	162
	TA ₁	98
	TA ₂	146
W	W ₃ ^O	419
	W ₃ ^A	134
	W ₁	151
	W ₂	298

X.- Conclusion

Après avoir rappelé quelques résultats concernant la symétrie (chapitre I) et la dynamique des réseaux cristallins (chapitre II), nous avons exposé en détail au chapitre III la théorie du modèle en coquille.

Les chapitres IV et V ont respectivement été consacrés à un rappel des théories de la diffusion Raman et de l'absorption infrarouge, et aux méthodes d'analyse des spectres de vibration.

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail ont fait l'objet d'un bref exposé au chapitre VI.

Nous avons appliqué la théorie développée par Poulet (38) à l'étude du spectre Raman de l'oxyde de beryllium (chapitre VII) et montré que l'expérience vérifie bien les prévisions théoriques.

Les chapitres VIII et IX sont consacrés au calcul des courbes de dispersion de phonons des oxydes de magnésium, de calcium et de strontium et à l'interprétation des spectres de diffusion Raman du second ordre (MgO) et d'absorption infrarouge (MgO , CaO et SrO) à l'aide des courbes de dispersion des modes de combinaison.

Le modèle à coquille pulsante permet de donner des spectres optiques étudiés une meilleure interprétation que le modèle à coquille rigide.

Les courbes de dispersion de MgO , CaO et SrO présentent une grande similitude d'allure.

Lorsque la masse du cation diminue, l'écartement des branches de même type (optique ou acoustique) augmente et les croisements de branches deviennent plus nombreux, en particulier dans la direction (110). Nous avons vu que ces intersections de branches se traduisent par la présence de singularités de Van Hove (48) dans les courbes de densité d'états. Le spectre Raman de la magnésie doit donc être plus riche en singularités que celui de CaO ou de SrO.

La qualité médiocre des échantillons de CaO et de SrO que nous possédons ne nous a pas encore permis de faire la comparaison de leurs spectres Raman.

Il faut aussi noter que dans cette série d'oxydes, la magnésie occupe une place particulière, vraisemblablement à cause du ~~faible~~ faible volume de l'ion Mg. Dans ce cas, en effet, les forces ne peuvent pas être considérées comme centrales, puisque la différence des constantes élastiques $C_{44} - C_{12} = 6,67 \times 10^{11}$ dynes/cm² est très marquée, ce qui n'est pas le cas de CaO et encore moins de SrO.

La différence de dimensions des ions peut aussi avoir une influence sur le caractère de la liaison dans le cristal.

Le potentiel de deuxième ionisation de Mg est supérieur à celui de Ca ou de Sr, ce qui a pour conséquence de rendre la structure purement ionique de MgO moins stable que celle de CaO ou de SrO, de sorte que le choix $Z = 2$ fait pour la charge ionique de ces derniers est justifié.

Ce travail montre que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge, associées à des calculs de dynamique du réseau à partir d'un modèle de champ de force, permettent de prévoir avec précision l'allure des courbes de dispersion de phonons.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - P.P. EWALD, Z. KRIST 56, 129 (1921)
- 2 - P.P. EWALD, Z. KRIST 93, 396 (1936)
- 3 - L. BRILLOUIN, Wave propagation in periodic structures,
Mc Graw Hill (1946)
- 4 - L.P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI et E. WIGNER
Phys. Rev. 50, 58 (1936)
- 5 - M. BORN et K. HUANG, Dynamical theory of crystal
lattices. Oxford University Press (1954)
- 6 - A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL et G.H. WEISS
Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation.
Solid state Physics, Suppl. 5 (1963)
- 7 - M. BORN et T. Von KARMAN, Physik. Z. 13, 297 (1912)
- 8 - M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes Berlin (1923)
- 9 - E. W. KELLERMANN, Trans. Roy. Soc. 238, 513 (1940)
- 10 - M. IONA, Phys. Rev. 60, 822 (1941)
- 11 - A.M. KARO, J. chem. Phys. 31, 1489 (1959)
- 12 - A.M. KARO, J. chem. Phys. 33, 7 (1960)
- 13 - B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. 45, 155 (1949)
- 14 - B.G. DICK et A.W. OVERHAUSER, Phys. Rev. 112, 90 (1958)
- 15 - W. COCHRAN, Phil. Mag. 4, 1082 (1959)

- 16 - A.D.B. WOODS, W. COCHRAN et B.N. BROCKHOUSE
Phys. Rev. 119, 980 (1960)
- 17 - R.A. COWLEY, W. COCHRAN, B.N. BROCKHOUSE et A.D.B. WOODS
Phys. Rev. 131, 1030 (1963)
- 18 - V.S. MASHKEVICH et K.B. TOLPYGO, J. Expl. Theor. Phys.
(U.R.S.S) 32, 520 (1957) (Trad: Soviet Physics
JETP 5, 435 (1957))
- 19 - R.A. COWLEY, Proc. Roy. Soc. A 268, 109 (1962)
- 20 - J.R. HARDY, Phil. Mag. 6, 27 (1961)
- 21 - J.R. HARDY, Phil. Mag. 7, 315 (1962)
- 22 - H. KAPLAN et J. SULLIVAN, Phys. Rev. 130, 120 (1963)
- 23 - J. SULLIVAN, J. Phys. chem. Solids 25, 1039 (1964)
- 24 - M.A. NUSIMOVICI et J.L. BIRMAN, Phys. Rev. 156, 925
(1967)
- 25 - M. BORN, Ann. Phys. (Paris) 4, 44 (1914)
- 26 - P.P. EWALD, Ann. Phys. (Leipzig) 64, 253 (1921)
- 27 - M.A. NUSIMOVICI Thèse Paris 1968
- 28 - W. COCHRAN et R.A. COWLEY Handbuch der Physik
XXV/2a. Springer - Verlag (1967)
- 29 - U. SCHRÖDER Solid state Communications 4, 347 (1966)
- 30 - V. NUSSLEIN et U. SCHRÖDER, Physica St. Sol. 21, 309
(1967)

- 31 - J.E. HANLON et A.W. LAWSON, Phys. Rev. 113, 472 (1959)
- 32 - A.A. MARADUDIN et N.R.F. WALLIS, Phys. Rev. 123, 777 (1961)
- 33 - H. FROHLICH et H. PELZER, Proc. Phys. Soc. 68 A, 529 (1955)
- 34 - M. BORN et M. BLACKMAN, Z. Phys. 82, 55 (1933)
- 35 - M. LAX et E. BURSTEIN, Phys. Rev. 91, 39 (1955)
- 36 - B. SZIGETI, Lattice dynamics, Pergamon Press (1964)
- 37 - R. LOUDON, Adv. in Physics, 13, 423 (1964)
- 38 - H. POULET, Ann. de Physique 10, 908 (1955)
- 39 - J.F. NYE, Physical properties of solids Oxford, clarendon Press (1957)
- 40 - M. BORN et M. BRADBURN, Proc. Roy. Soc. A 188, 161 (1947)
- 41 - I.M. LIFSHITZ, Nuovo Cimento Suppl., 10, 3, 716 (1956)
- 42 - NGUYEN XUAN XIN, A.A. MARADUDIN et R.A. COLDWELL - HORSFALL Journal de Physique 26, 717 (1965)
- 43 - W.M. YEN, W.C. SCOTT et A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. 136 A, 271 (1964)
- 44 - M.V. HOB DEN, Phys. Letters 15, 10 (1965)
- 45 - E. COHEN et H.W. MOOS, Phys. Rev. 161, 258 (1967)
- 46 - E. COHEN, L.A. RISEBERG et H.W. MOOS, Phys. Rev. 175, 521 (1968)

- 47 - F.A. JOHNSON et R. LOUDON, Proc. Roy. Soc. A 281, 274
(1964)
- 48 - L. Van HOVE, Phys. Rev. 89, 1189 (1953)
- 49 - J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 104, 1263 (1956)
- 50 - M. MORSE, Fonctionnal Topology and abstract variational
theory - Mémorial des Sciences Mathématiques 92
Gauthier-Villars (1938)
- 51 - V. HEINE, Group Theory in quantum mechanics
Oxford, Pergamon Press (1960)
- 52 - R.J. ELLIOT et R. LOUDON, J. Phys. chem. Solids
15, 146 (1960)
- 53 - J.L. BIRMAN, Phys. Rev. 127, 1093 (1962)
- 54 - J.P. MATHIEU, Spectre de vibration et Symétrie des
molécules et des cristaux, Hermann (1956)
- 55 - E. BURSTEIN, F.A. JOHNSON et R. LOUDON, Phys. Rev.
139, 1239 (1965)
- 56 - M. NUSIMOVICI, Journal de Physique 26, 689 (1965)
- 57 - R. LOUDON, Proc. Phys. Soc. 84, 379 (1964)
- 58 - S.A. POLLACK et R.A. SATTEN, Jour. chem. Phys.
36, 804 (1962)
- 59 - L. COUTURE et J.P. MATHIEU, Annales de Physique
3, 521 (1948)
- 60 - T.C. DAMEN, S.P.S. PORTO et B. TELL, Phys. Rev.
142, 570 (1966)

- 61 - G. PLASZEK, Handbuch der Radiologie 6, 2 Leipzig (1934)
- 62 - E. RYSHKEWITCH, Internal Sciences and Technology 54 (1962)
- 63 - E. LOH, Solid State communications 2, 269 (1964)
- 64 - Proceedings of the First International Conférence on Beryllium oxide, J. Nucl. Matter 14 (1964)
- 65 - S.B. AUSTERMAN, D.A. BERLINCOURT et H.H.A. KRUEGER
J. Appl. Phys. 34, 339 (1963)
- 66 - D.K. SMITH, H.W. NEWKIRK et J.S. KAHN
J. Electrochem. Soc. 111, 78 (1964)
- 67 - C.F. CLINE et D.R. STEPHENS, J; Appl. Phys.
36, 2869 (1965)
- 68 - C.F. CLINE, H.L. DUNEGAN et G.W. HENDERSON
J. Appl. Phys. 38, 1944 (1967)
- 69 - J.A. YOUNG, Proceedings of the A N S Topical Conference
on Reactor Physics in the Resonance and Thermal Région,
M I T Press (1966)
- 70 - R.M. BRUGGER, K.A. STRONG et J.M. CARPENTER
J. Phys. chem. Solids 28, 249 (1967)
- 71 - G.L. OSTHELLER, R.E. SCHMUNK, R.M. BRUGGER et R.J. KEARNEY,
I.A.E.A Symposium, Copenhagen (1968)
- 72 - J.R. DURIG, R.C. LORD, W.J. GARDNER et L.H. JOHNSTON
J. Opt. Soc. Am. 52, 1078 (1962)
- 73 - R. MORROW, Report U C R L - 7466, Lawrence radiation
laboratory (Livermore, Cal.) (1963)

- 74 - E. LOH, Phys. Rev. 166, 673 (1968)
- 75 - J.P. MON, C.R. Acad. Sc. (Paris) 266, 244 (1968)
- 76 - R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, (John Wiley) (1963)
- 77 - R.H. LYDDANE, R.G. SACHS et E. TELLER, Phys. Rev. 59, 673 (1941)
- 78 - L. COUTURE, Annales de Physique 2, 5 (1947)
- 79 - J. CABANNES, Annales de Physique 19, 229 (1933)
- 80 - J. KAHN, H.W. NEWKIRK et D.K. SMITH, Rapport interne, Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, U C R L -7466 (1963)
- 81 - J.S. MELVIN, J.D. PIRIE et T. SMITH, Phys. Rev. 175, 1082 (1968)
- 82 - G. PECKHAM Proc. Phys. Soc. 90, 657 (1967)
- 83 - G.M. BORGONOV I et G.W. CARRIVEAU, Phys. Rev. 174, 953 (1968)
- 84 - M. KRAUZMAN Thèse Paris (1969)
- 85 - S. TOLKSDORF, Z. Physichem. 132, 161 (1928)
- 86 - J. STRONG, Phys. Rev. 37, 72 (1931)
- 87 - J. FOCK, Z. Phys. 90, 44 (1934)
- 88 - E. BURSTEIN, J.J. OBERLEY et E.K. PLYLER
Proc. Ind. Acad. Sci. 28A, 398) (1948)

- 89 - J.C. WILLMOTT, Proc. Phys. Soc. A 63, 254 (1950)
- 90 - A.W. MOMIN, Proc. Ind. Acad. Sci. 37 A, 254 (1953)
- 91 - R.E. STEPHENS et I.H. MALITSON, J. Res. Nat. Bur. Stand. 49, 249 (1952)
- 92 - B.D. SAKSENA et S. VISWANATHAN, Proc. Phys. Soc. 69, 129 (1955)
- 93 - H.G. HÄFELÉ, Ann. der Physik 7, 321 (1963)
- 94 - J.R. JASPERSE, E.P. MARRAM, J.N. PLENDL, L.C. MANSUR et P.J. GIELISSE, Applied Physics Letters, 5, 24 (1964)
- 95 - B. PIRIOU, C.R. Acad. Sci. Paris 259, 1052 (1964)
- 96 - F.A. JOHNSON et W. COCHRAN, Proc. Int. Conf. on Physics of Semi-conductors Exeter (1962)
- 97 - B. PIRIOU, C.R. Acad. Sci. Paris 264, 630 (1967)
- 98 - G.F. IMBUSCH, W.M. YEN, A.L. SCHAWLOW, D.E. Mc CUMBER et M.D. STURGE, Phys. Rev. 133, A 1029 (1964)
- 99 - J.P. MON, Physica Status Solidi 33 (1969)
- 100 - J.R. TESSMAN, A.H. KAHN et W. STOCKLEY, Phys. Rev. 92, 890 (1953)
- 101 - B.J. SKINNER, American Mineralogist 42, 39 (1957)
- 102 - J.P. MON, Light Scattering in Solids, G.B. WRIGHT, ed. Springer-Verlag, New York (1969)
- 103 - D.H. CHUNG, Phil. Mag. 8, 833 (1963)

- 104 - J.L. JACOBSON et E.R. NIXON, J. Phys. chem. Solids
29, 967 (1968)
- 105 - H.E. HITE et R.J. KEARNEY, J. Appl. Phys. 38, 5424 (1967)
- 106 - G.E. PYNCHON et E.F. SIECKMANN, Phys. Rev. 143, 595
(1966)
- 107 - F. MICHARD, Communication privée (1968)

T A B L E D E S M A T I E R E S

Introduction	1
I.- <u>Les structures périodiques</u>	4
1 - Le réseau direct	4
2 - Le réseau réciproque	6
3 - Points, axes et plan de symétrie des zones de Brillouin.	8
II.- <u>La dynamique des réseaux cristallins</u>	10
1 - Les approximations adiabatique et hamonique	10
2 - Les équations du mouvement	13
III.- <u>Modèles de champ de forces</u>	17
1 - Les forces coulombiennes	19
2 - Les forces répulsives	20
2-1 - Le modèle des forces de valence	20
2-2 - Le modèle en coquille	21
3 - Les équations du mouvement pour le modèle en coquille	23
4 - Le modèle à coquille pulsante	26
5 - Les paramètres du modèle en coquille	28
6 - Le cas particulier du vecteur d'onde nul	30
IV.- <u>Les spectres de vibration</u>	34
1 - L'interaction photon-phonon	34
2 - L'absorption infrarouge	37

2-1 - L'absorption infrarouge du premier ordre	38
2-2 - L'absorption infrarouge du second ordre	40
3 - La diffusion Raman	41
3-1 - La diffusion Raman du premier ordre	42
3-2 - Cas des cristaux piézoélectriques	44
3-3 - La diffusion Raman du second ordre	46
4 - Spectre de vibration des cristaux contenant des impuretés	48
 V.- <u>Analyse des spectres de vibration</u>	50
1 - Analyse des points critiques	50
2 - Symétrie des vibrations et règles de sélection	53
3 - Influence de la polarisation de la lumière	57
4 - Effets de la température	57
 VI.- <u>Techniques expérimentales</u>	60
1 - Diffusion Raman	60
2 - Spectres infrarouges	63
 VII.- <u>Spectres de vibration de l'oxyde de Beryllium</u>	64
1 - Structure de B e O	65
2 - Prévisions théoriques	66
2-1 - Calcul des tenseurs Raman relatifs aux modes A_1 et E_1	68
2-2 - Description des cas d'observation	71
2-3 - Calcul des intensités et des facteurs de dépolarisation	72

3 - Résultats expérimentaux et interprétation	75
3-1 - L'absorption infrarouge	75
3-2 - La diffusion Raman	76
3-3 - Interprétation des résultats	77
 VIII.- <u>Spectres de vibration de la magnésie</u>	 80
1 - Résultats expérimentaux	80
1-1 - L'absorption infrarouge	80
1-2 - Les spectres vibroniques	81
1-3 - La diffusion inélastique des neutrons	82
1-4 - La diffusion Raman	83
2 - Interprétation des résultats	84
2-1 - Calcul des courbes de dispersion de phonons	84
2-1-1 - Paramètres communs aux deux modèles	85
2-1-2 - Les paramètres des modèles en coquille rigide et à coquille pulsante	86
2-2-1 - Interprétation des spectres de diffusion Raman	87
2-2-2 - Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du second ordre	87
2-2-3 - Interprétation du spectre vibronique	90
 IX.- <u>Spectres de vibration des oxydes de calcium et de strontium</u>	 91
1-1 - Calcul des courbes de dispersion de l'oxyde de calcium	91
1-2 - Le spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de calcium	91
1-3 - La densité de modes couplés	92

1-4 - La densité de modes de vibration mettant en jeu un seul phonon	93
2-1 - Courbes de dispersion de l'oxyde de strontium	93
2-2 - Spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de strontium	93
2-3 - La densité de modes couplés	94
2-4 - La densité de modes de vibration mettant en jeu un seul phonon	94
C o n c l u s i o n	95
B i b l i o g r a p h i e	98

Ce travail a été effectué au Département des Recherches Physiques de la Faculté des Sciences de Paris, Tour 22, 9 Quai Saint-Bernard, Paris 5ème, sous la direction de :

Monsieur le Professeur J.P. MATHIEU

avec l'aide de :

Monsieur H. POULET, Directeur de Recherches

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. KARA qui m'a souvent aidé à résoudre les problèmes matériels auxquels je me suis heurté.

Je remercie également Mesdames DEVAUX-MORIN, N. LENAIN et E. VERNAZZA qui ont effectué le délicat travail de taille et d'orientation des monocristaux.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude aux collègues et au personnel du Département des Recherches Physiques pour leur amicale collaboration.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

- N E A N T -

Vu et approuvé

Paris, le ...17 Juillet.....19...69

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

